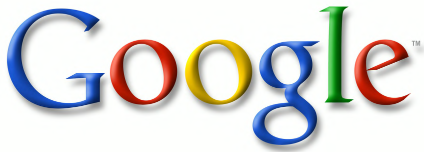



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

# Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

# physischen Wissenschaften

von

**Jacob Berzelius.**

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften, den 31. März 1829.

---

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

**F. Wöhler.**

---

*Neunter Jahrgang.*

---

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1830.

# Inhalt.

## *Physik und unorganische Chemie.*

## *Physik und Chemie.*

Schall. Dessen Schnelligkeit.

Die Versuche, um die Schnelligkeit des Schalls zu bestimmen, sind durch eine interessante Reihe von Untersuchungen vermehrt worden, die vom Capitain Parry und Lieutnant Foster während der Wintermonate 1824 und 1825 in Port-Bowen unter 73° 13′ 39″ nördlicher Breite, und 88° 54′ 55″ westlicher Länge von Greenwich angestellt worden sind.

Was diese Versuche vor andern auszeichnet, ist die niedrige Temperatur, in welcher dieselben angestellt wurden, und die bei ein Paar Versuchen bis zu —38° und 39° ging. Das Resultat davon ist erst im Laufe des vorigen Jahres öffentlich mitgetheilt worden *). Bei diesen niedrigen Temperaturen fiel die Schnelligkeit des Schalls zu 1010,28 bis 1014,39 englische Fuſs in der Secunde aus. Nach de Laplace's Formel berechnet, gab der bei der niedrigsten Temperatur angestellte Versuch, auf 0° Temperatur reducirt, 333,71 Meters in der Secunde, und die Mittelzahl von allen Versuchen Parry's und Foster's, gab 333,15 für 0° Temperatur.

Andere Versuche, die von Stampfer und v. Myrbach in Oestreich angestellt worden, gaben fast dasselbe Resultat, nämlich 333,25 **). Zu der allgemeinen Zusammenstellung, die ich früher

*) Phil. Transact. 1828. P. 1. pag. 27.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 375.

im Jahresbericht 1826, pag. 3., und 1827, pag. 4. und 5., mitgetheilt habe, könnte man die folgende hinzufügen.

| | |
|---|---|
| Die französischen Academiker, 1738 . | 332,93. |
| van Beck und Moll in Holland . | 332,05. |
| Arago, Mathieu und Biot . . . | 331,05. |
| Gregory in England . . . . . . . | 335,14. |
| Benzenberg in Deutschland . . . | 333,70. |
| Stampfer und v. Myrbach . . . | 333,25. |
| Parry und Foster . . . . . . . | 333,15. |

Man verwundert sich mit Recht, dafs gerade diejenigen unter diesen Versuchen, die den gröfsten Anspruch auf vollkommne Genauigkeit haben, da sie unter günstigen Umständen, und von Personen, die dazu ausgezeichnete Eigenschaften besafsen, nämlich von den drei französischen Gelehrten und von Gregory, angestellt wurden, auch gerade die sind, die am meisten abweichen, und um 4 Meter in der Secunde verschieden sind.

Man hat bei der Berechnung der Schnelligkeit des Schalls im Allgemeinen angenommen, dafs dieselbe für starken und schwachen Schall vollkommen gleich ist. Eine Frage, die doch nicht so durchaus abgemacht sein sollte, besonders da es schwer ist, sie durch Versuche einigermafsen sicher zu bestimmen. Dafs vielleicht ein Unterschied in der Schnelligkeit nach der verschiedenen Stärke des Schalles wirklich statt finde, könnte folgende Beobachtung von Fischer*), dem Astronomen auf Parry's Nordpol-Expedition, beweisen: „Die Versuche am 9. Febr. 1822, sagt er, waren von einem besondern Umstand begleitet, nämlich dafs das

*) Appendix to Parry's second Voyage, p. 239; und daraus in The Quaterly Journal of Science etc. N. S. III. 217.

Commando-Wort der Officiere, „Feuer!“ mehrere Male deutlich, sowohl vom Cap. Parry als von mir, ungefähr $\frac{1}{2}$ Secunde nach dem Knall der Kanonen gehört wurde, wonach es scheint, als ob die Schnelligkeit des Schalls zum Theil auf dessen Intensität beruhte. An den übrigen Tagen, wo experimentirt wurde, ward dies nicht gehört. An jenem Abend war ruhiges, klares Wetter, die Temperatur —25° Fahr., und das Barometer 28,84 Zoll, was niedriger war, als wir es jemals zuvor auf Winter-Island gefunden haben.

Meikle, dessen Streit mit Ivory über die Schnelligkeit des Schalls ich im vorhergehenden Jahresbericht angeführt habe, hat auf Grund der eben angeführten Beobachtung zu zeigen versucht, dafs allem Anscheine nach Laplace's Formel nicht richtig sein könne *).

Compensation für Orgelpfeifen.

W. Weber**), der durch Versuche über den Schall, die er theils allein, theils in Verbindung mit seinem Bruder anstellte (Jahresb. 1827, p. 11., 1828, p. 1.), sich schon als einen ausgezeichneten Forscher in diesem Felde bekannt gemacht hat, hat eine Verbesserung in der Construction der Orgelpfeifen publicirt, durch welche dem Uebelstande abgeholfen werden kann, dafs die Orgelpfeife bei ungleich starkem Hineinblasen einen stärkeren oder schwächeren Ton, und nur bei einer gewissen Stärke den richtigen Ton gibt. „Es ist bekannt, sagt er, dafs der Ton einer angeschlagenen Stimmgabel im ersten Augenblick etwas tiefer ist, als gegen das Ende, wo die Schwingungsbahnen ihrer Theilchen sehr klein

*) A. a. O. IV. pag. 124.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 397.

geworden sind. Der Ton einer verhallenden Stimmgabel, sagt man, zieht sich in die Höhe. Dasselbe geschieht auch mit einer Saite, und überhaupt ist dies ein allgemeines Verhalten aller transversal schwingenden Körper. Eine durchaus entgegengesetzte Eigenschaft, daſs nämlich der Ton gegen das Ende sich senkt, haben longitudinalschwingende Körper, und im höchsten Grade findet dies bei Luftsäulen statt. Deſshalb wird, wie man sagt, der Ton in einem Blaseinstrument durch stärkeres Blasen in die Höhe getrieben. Der Ton wird also in diesen beiden Fällen auf eine entgegengesetzte Weise verändert. Kann man deſshalb eine tönende Metallscheibe, die transversal schwingt, mit einer tönenden Luftsäule, die longitudinal schwingt, auf eine solche Art verbinden, daſs beide gleichzeitig und gleich schnell schwingen, so erhält man dadurch ein musikalisches Instrument, das seinen Ton nicht ändert, wenn man dasselbe mit gröſserer oder geringerer Kraft zum Tönen bringt.“ Dieses Problem hat Weber mittelst einer Zungenpfeife gelöst, deren Röhre verkürzt oder verlängert wird, bis daſs die Röhre der Luftsäule ihre gehörige Länge hat. Die Zunge darin ist die vibrirende Metallscheibe, und die Luft in der Röhre der Pfeife ist die Luftsäule. Er hat Regeln gegeben für die Anwendung derselben bei der Construction von Pfeifen, für die ich jedoch auf seine Abhandlung verweise. Auſserdem hat er aufmerksam gemacht auf die Anwendung des Schalls oder des Tons zur Lösung verschiedener physikalischer Probleme, und zu äuſserst feinen Längenmessungen, wie sie schon Poisson und Lagerhjelm zu bewerkstelligen angefangen haben.

Ampère hat, so zu sagen, die schöne Arbeit über die Polarisation des Lichts vollendet, die Fresnel angefangen und zum grofsen Theil auch ausgeführt hat, der er jedoch durch zu frühen Tod entzogen wurde. Ampère's Arbeit*) hat zum Endzweck die Bestimmung der krummen Oberfläche der Lichtwellen in einem Medium, dessen Elasticität verschieden ist nach den 3 Hauptrichtungen. Diese Arbeit ist jedoch so durchaus mathematische Berechnung, dafs ich, ungeachtet ihrer Wichtigkeit, hier nur ihr Vorhandensein ankündigen kann.

*Licht.* Polarisirtes Licht.

Rudberg hat durch Versuche mit Prismen von Quarz und kohlensaurem Kalk entdeckt**), dafs jede verschiedene Farbe im Spectrum eines Prisma's ihre eigene doppelte Strahlenbrechung hat, und dafs für jede verschiedene Farbe das Verhältnifs zwischen den Brechungs-Exponenten in demselben Medium ungleich ist.

Doppelte Strahlenbrechung.

Schleiermacher hat die Anwendung der analytischen Optik auf die Construction von optischen Instrumenten ausführlich abgehandelt***). Ich kann natürlicherweise diese Arbeit, von der kein Auszug möglich ist, nur anführen.

Anwendung der analytischen Optik für die Construction von optischen Werkzeugen.

Marx †) hat ein Instrument zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens der Körper beschrie-

*Optische Werkzeuge*

*) Annales de Chimie et de Physique XXXIX, 113. „Mémoire sur la détermination de la surface courbe des ondes lumineuses, dans un milieu, dont l'élasticité et differente, suivant les trois directions principales; c'est-à-dire, celles où la force, produite par l'élasticité, a lieu dans la direction même du deplacement des molecules de ce milieu."

**) Poggendorff's Annalen XIV. 45.

***) A. a. O. pag. 1.

†) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. I. 385.

zur Messung des lichtbrechenden Vermögens der Körper.

ben. Es besteht aus einem gewöhnlichen zusammengesetzten Microscop, dessen untere biconvexe Linse eine an der oberen Seite ganz nahe liegende plane Glasscheibe hat, zwischen welcher und der Linse ein Tropfen von der zu untersuchenden Flüssigkeit gegossen wird. Man hat alsdann eine Einrichtung, um den verschiedenen Abstand zu messen, auf den man einen Gegenstand deutlich sieht, mit oder ohne dazwischen gebrachten Tropfen der Flüssigkeit, und Marx gibt eine Formel, durch welche man das Brechungsvermögen der Flüssigkeit daraus berechnen kann. Feste Körper werden so geschliffen, daſs dieselben genau gegen die Linse passen, woran sie mit etwas Oel befestigt werden.

Microscop.

Es sind mehrere verbesserte Microscope gemacht worden. Unter diesen zeichnet sich Tulley's catadioptrisches Microscop aus, ein Reflections-Microscop, das nach einem neuen Princip construirt ist*), und ganz reine Bilder gibt; ferner Carpenter's aplanatisches Sonnen-Microscop, mit achromatischem Objectivglas versehn**), und das sich darin von andern Sonnen-Microscopen unterscheidet, daſs es so klare Bilder gibt, daſs der Beobachter sich ganz dicht bis an den Schirm, worauf diese vorgestellt werden, nähern kann, und dadurch um so viel deutlicher sieht; endlich die von Goring***) vorgeschlagene Anwendung von Saphir zu Linsen für einfache Microscope, statt der bei weitem theueren und schwerer zu bearbeitenden Diamantlinsen (Vgl. Jahresb. 1829, p. 12.).

*) The Quaterly Journal of Science et N. S. IV. 193.

**) A. a. O. pag. 194.

***) A. a. O. III. pag. 107.

Zu den wichtigen Verbesserungen der Telescope gehören Barlow's geglückte Versuche, Flintglas durch Schwefelkohlenstoff *) in einer concavconcaven-Glaslinse zu ersetzen, und die von Roger, große achromatische Tuben zu construiren, in denen eine kleine Linse von Flintglas so eingerichtet wird, dass diese eine größere von Crownglas ersetzen kann **). Telescope.

Die Electricität ist noch immer der Gegenstand der Untersuchungen von Gelehrten in allen Ländern. Sogar die Frage, ob die electrischen Erscheinungen durch Annahme einer oder zweier Electricitäten zu erklären seien, sehen viele als noch nicht abgemacht an. Bigeon ***) hat zu zeigen versucht, dass man nur eine Electricität anzunehmen brauche, um sowohl die Attractionen als Repulsionen zu erklären; und er hat gesucht, diese Meinung durch ein Factum zu unterstützen, das, nach seiner Art die Sache zu sehen, bei der Annahme von zwei Electricitäten nicht kann erklärt werden. In der Atmosphäre, die einen electrischen Körper umgibt, befindet sich die Electricität auf eine solche Weise, dass man fragen kann, ob sie daselbst unabhängig von der Luft, oder ob sie den kleinsten Theilen der Luft adhaerent sei. Electrische Attractionen und Repulsionen finden wohl im luftleeren Raume statt, und beweisen also, dass die electrische Atmosphäre unberuhend sei auf der wägbaren Materie um den electrischen Körper; aber, setzt Bigeon hinzu, alle Umstände veranlassen doch, zu vermuthen, dass, wenn das Phä- *Electricität.* Theorie derselben.

*) Poggendorff's Annalen XIV. 313.

**) A. a. O. pag. 324.

***) Annales de Chimie et de Physique, XXXVIII. 150.

nomen in der Luft statt findet, ein Theil der Electricität den Molecülen derselben adhaerent sei; denn wenn man zwei isolirte Holundermarks-Kugeln so neben einander unter den Recipienten der Luftpumpe bringt, daſs die eine befestigt und die andere leicht beweglich ist, und man verdünnt die Luft, so stoſsen diese einander ab, indem dieselben einen Ueberschuſs an Electricität erhalten, nachdem die E., die sie früher im vollkommenen Gleichgewicht umgeben hatte, durch ihre Adhaerenz zu den Molecülen der ausgepumpten Luft mit dieser fortgeführt werden. Dieser Versuch, setzt er hinzu, widerspricht förmlich der Idee von zwei Electricitäten; beim Fortnehmen des natürlichen Fluidums kann man nichts anderes als natürliches Fluidum zurücklassen. — So lange die Natur der Electricität so wenig bekannt ist, kann man wohl niemals irgend eine Erklärung als entscheidend annehmen, wie der electrische Zustand entstehe, oder wie das Gleichgewicht gestört werde; und gleichwohl beruht, in dem vorhergehenden Beweise gegen die Idee von zwei Electricitäten, alles darauf, daſs die vorausgesetzte Art der Entstehung der freien Electricität die einzig richtige sei. Beim Entwerfen einer electrischen Theorie muſs man sich nicht an die Erklärung der bloſs mechanischen Erscheinungen halten, man muſs das Eingreifen derselben in die ganze Natur und in ihre Processe, so weit dieses bekannt ist, ihren Zusammenhang mit der magnetischen Polarität, mit Licht und Wärme durchschauen; und eine Erklärung des electrisch-polarischen Zustandes, die nicht auch gleich anwendbar auf den magnetischen ist, muſs nothwendig unrichtig sein.

Becquerel hat die Electrisirung der Metalle durch Reibung gegen einander untersucht*). Seine Versuche enthalten Resultate von zweierlei Art. Erstens hat er gezeigt, daſs dieselben Metalle, welche die thermoelectrischen Erscheinungen verursachen, gleichfalls durch Reibung eine Abweichung der Magnetnadel hervorbringen, und daſs die Electricität, die hierbei erzeugt wird, nicht von irgend einer durch die Reibung entstandenen Temperaturerhöhung herrührt. An den Enddräthen eines electrischen Multiplicators von vorzüglicher Empfindlichkeit befestigte er eine Scheibe von Antimon und eine von Wismuth, und als diese leise gegen einander gerieben wurden, gab die Abweichung der Magnetnadel zu erkennen, daſs ein electrischer Strom entstanden war, genau in derselben Richtung, als ob eins dieser Metalle erwärmt worden wäre. Dabei trifft schon das ungewöhnliche Verhalten ein, daſs die durch Reiben entstandene Electricität sich, ohne weitere Vorkehrung, sie in gröſserer Quantität zu concentriren, an einem electrischen Multiplicator offenbart. Daſs bei diesen Versuchen keine Wärmeentwickelung den electrischen Strom veranlaſste, hat Becquerel dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs Stöſse und starke Schläge, die viel mehr als Reibung Wärme hervorbringen, keine Spur von irgend einem electrischen Strom gaben. — Die electrische Vertheilung, welche Reibung von verschiedenen Metallen auf diese Weise hervorbrachte, war gerade, wie zwischen Wismuth und Antimon, übereinstimmend mit der Ordnung derselben in der thermoelectrischen Reihe (Jahresb. 1825, p. 12., und

Metalle, electrisirt durch Reiben.

*) A. a. O. pag. 113.

1828, p. 50.). Becquerel führt die Metalle nach seinen Versuchen in folgender Ordnung auf: Wismuth, Nickel, Kobalt, Palladium, Platin, Blei, Zinn, Gold, Silber, Kupfer, Zink, Eisen, Cadmium, Antimon. Die zweite Art von Resultat erhielt er, als er Feilspähne eines Metalls über eine nicht isolirte, geneigte und glatte Scheibe von demselben, oder auch einem andern Metalle gleiten liefs, und die Feilspähne im Fallen in einer isolirten Schale auffing, die in Verbindung mit einem empfindlichen Electroscop stand. Die Resultate dieser Versuche waren, dafs das in Feilspähne verwandelte und folglich reibende Metall die Neigung hat, negative Electricität anzunehmen, welche dasselbe auch erhält, wenn es über eine Scheibe von demselben Metalle hingleitet. Dieses Resultat findet auch statt, wenn man an der Stelle der Feilspähne polirte Metallkörner von einem bedeutend gröfseren Volumen, als die Feilspähne, hat. Hierbei bemerkt Becquerel indefs, dafs, wenn zwischen zwei Metallen der electrochemische Gegensatz bedeutend ist, hierdurch die Reibungselectricität überwunden wird, und die Feilspähne bleiben dann positiv, wenn sie von dem positiveren Metalle sind. Ist dieser Gegensatz geringer, so wird er von der Reibungselectricität überwältigt.

Verschiedenes Vermögen der Metalle, die Electricität zu leiten.

Man hat auf mehrere Arten versucht, das verschiedene Leitungsvermögen der verschiedenen Metalle für die Electr. zu untersuchen. Davy wandte hierzu die Bestimmung der verschiedenen Länge von Dräthen von gleichem Diameter, und von verschiedenen Metallen an, die gerade dazu gehört, eine und dieselbe electrische Säule zu entladen (Jahresb. 1824, p. 28.). Becquerel wandte später dasselbe Princip auf eine noch besser erdachte Art

an (Jahresb. 1827, p. 16.). Vor diesen hatte Children, bei Versuchen mit der gigantischen hydroelectrischen Batterie, das verschiedene Leitungsvermögen der Metalle zu bestimmen gesucht, nach der verschiedenen Erwärmung, die in ihnen durch Entladung entsteht. Seine Resultate weichen sehr von Davy's und Becquerel's ab; aber später hat Harris *) mittelst electrischer Schläge, die durch Dräthe von verschiedenen Metallen von gleicher Länge und Diameter gingen, das Leitungsvermögen durch Erwärmung zu bestimmen gesucht, auf die Weise, dafs der Drath in eine grofse Glaskugel gespannt wurde, die als eine Art Luftthermometer zu betrachten war, und die mit der äufsern Luft durch eine feine Röhre communicirte, welche vom Boden der Kugel ausging, wo die Oeffnung der Röhre mit gefärbtem Alkohol bedeckt wurde, der, da er ein Stück in die Röhre eindrang, durch sein Steigen und Fallen die Erwärmung, welche die Luft in der Kugel nach jedem electrischen Schlage erhielt, zu erkennen gab. Wiewohl diese Einrichtung gewifs nicht von der Beschaffenheit ist, andere, als blofs approximative Resultate geben zu können, so hat sie doch den Becquerel'schen sich so sehr annähernde gegeben, dafs ich glaube, sie verdienen hier neben diesen zur Vergleichung aufgestellt zu werden.

| | Becquerel. | Harris. |
|---|---|---|
| Kupfer | 100,0 | 100,0 |
| Gold | 93,6 | 66,6 |
| Silber | 73,6 | 100,0 |
| Zink | 28,5 | 33,3 |
| Platin | 16,4 | 20,0 |

*) Poggendorff's Annalen XII. 279.

| | Becquerel. | Harris. |
|---|---|---|
| Eisen | 15,8 | 20,0 |
| Zinn | 15,5 | 16,6 |
| Blei | 8,3 | 8,3 |

Harris hat hierbei auch das verschiedene Leitungsvermögen von verschiedenen Metallmischungen untersucht. Mischungen von Kupfer und Silber in verschiedenen Verhältnissen, gaben dasselbe Resultat, wie diese Metalle für sich. Dagegen wurde das Leitungsvermögen bedeutend verringert bei Mischungen von Gold mit Silber und Kupfer, und zwar ungefähr gleich viel von gleichen Quantitäten Gold, so daſs gleiche Theile der legirten Metalle ein geringeres Leitungsvermögen als Zink hatten, und 3 Theile Gold mit einem Theil Silber oder Kupfer wenig mehr als Platin; und im Allgemeinen war das Leitungsvermögen bei einer Metallmischung geringer, als aus der specifischen Leitungsfähigkeit der gemischten Metalle folgte.

Ritchie *) hat gezeigt, daſs weiſsglühendes Eisen, als Leiter für Frictionselectricität gebraucht, ungefähr dasselbe Leitungsvermögen wie kaltes Eisen hat, aber daſs dasselbe, auch in runder Form, die Electricität ausstrahlt, wie eine Spitze. — Ritchie scheint dabei den erwärmenden Einfluſs des weiſsglühenden Eisens auf die umgebende Luft aus den Augen gelassen zu haben.

Von der Ursache der Erregung der Electricität in der Säule.

Eine der interessanteren Arbeiten im verflossenen Jahre, ist August de la Rive's Analyse der Umstände, welche die Intensität und Richtung des electrischen Stromes in einem hydroelectrischen Paare bestimmen **). Diese Untersuchungen sind

*) Poggendorff's Annalen XIV. 161.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 225.

mit besonderer Genauigkeit und sinnreichen Vorrichtungen ausgeführt und mit vieler Klarheit beschrieben. Die Arbeit zerfällt in zwei Haupt-Abtheilungen. *A.* In dem ersten Theile handelt er die Frage ab über die Umstände, welche die Richtung des electrischen Stromes bestimmen, welche Frage, so wie er den Gegenstand abhandelt, mit der über die Ursache der Erregung der Electricität in einem hydroelectrischen Paar zusammenfällt; eine Frage, die bei dem gegenwärtigen Standpunkt der chemischen und physikalischen Wissenschaften tief in den ganzen wissenschaftlichen Bau eingreift.

Es ist bekannt, dafs seit der ersten Kenntnifs der hydroelectrischen Phänomene die Meinungen über den Ursprung derselben sich theilten zwischen Volta's Idee: dafs sie von Vertheilung durch Berührung zwischen zwei Leitern von ungleicher Natur und einer Flüssigkeit herrührten; und Fabroni's: dafs sie von der Oxydation des einen Leiters herrührten. Für diese Meinungen hatte man stets auf beiden Seiten sprechende Gründe, bis es endlich Volta, Humphry Davy und einigen Andern glückte, das Uebergewicht auf die Seite des Contacts zu legen. Man entdeckte nachher noch mehr Bestätigungen für diese Idee dadurch, dafs man mittelst der Contactselectricität electrische Erscheinungen, die analog denen der Säule waren, hervorbringen lernte, ohne dafs dabei, so weit man es nachweisen konnte, eine chemische Verbindung statt fand, z. B. in der trocknen Säule von Papier, das auf der einen Seite mit Zinnblättchen, auf der andern mit Kupferblättchen belegt ist. Aber de la Rive's Versuche sind von der Natur, dafs sie diese Lehre in ihren

Grundpfeilern erschüttern, und er zieht aus denselben, wiewohl mit Zurückhaltung, den Schluſs, daſs die Lehre von der Contactselectricität und alle für die Theorie der Chemie daraus gezogenen wichtigen Schlüsse keinen zuverlässigen Grund haben; wodurch natürlicherweise die Discussion das gröſste Interesse erhält.

Das erste Factum, das de la Rive gegen Volta's Theorie anführt, ist, daſs ein Metall und eine Flüssigkeit Electricität erzeugen, wenn die Oberfläche des Metalls auf einer Stelle blank und auf der andern rauh oder angefressen ist. Demnächst kömmt er zu einem hydroelectrischen Paar aus Kupfer und Zinn, bei dem, wenn es in caustisches Ammoniak getaucht wird, das Kupfer positiv ist, und wenn es in eine verdünnte Säure oder in verdünntes caustisches Kali getaucht wird, das Zinn, so wie man es *a priori* erwarten sollte, positiv, und das Kupfer negativ ist. Die Ursache liegt darin, daſs im Ammoniak das Kupfer allein löslich ist, aber nicht das Zinn, da hingegen in der verdünnten Säure oder in Kalilauge vorzugsweise das Zinn aufgelöst wird. Dieser Versuch ist nach meiner Ansicht der interessanteste von allen, die er anführt, denn Ammoniak und Kali sind Flüssigkeiten derselben Art, die die Metalle electrochemisch auf dieselbe Art angreifen sollten. Ein anderer, nicht weniger wohl erdachter Versuch ist, daſs er einen kleinen Trogapparat aus Blei und Kupfer construirte, der abwechselnd in concentrirte und verdünnte Salpetersäure gesenkt wurde. In der concentrirten Säure wird das Kupfer vorzugsweise vor dem Blei aufgelöst, in der verdünnten ist das Verhalten umgekehrt, deſshalb ist Kupfer im ersten Falle positiv, und dagegen Blei im letz-

teren. Nach vielfach abgeänderten Versuchen hat er folgende electrische Reihen aufgestellt, in welchen das folgende Metall positiv gegen das vorhergehende ist:

| Concentrirte Salpetersäure. | Verdünnte Salpeters. |
|---|---|
| Eisen, oxydirtes *). | Silber. |
| Silber. | Kupfer. |
| Quecksilber. | Eisen, oxydirtes. |
| Blei. | Eisen. |
| Kupfer. | Blei. |
| Eisen. | Quecksilber. |
| Zink. | Zinn. |
| Zinn. | Zink. |

Die Ungleichheit in diesen beiden Reihen ist vollkommen übereinstimmend mit der ungleichen Zeit, in der die Metalle von der Säure angegriffen werden, so daſs es offenbar ist, daſs die Erregung und Richtung der Electricität dadurch bestimmt wird, und nicht durch den Contact der beiden Metalle. „Es ist anzumerken, setzt de la Rive hinzu, daſs in allen diesen Versuchen, die mit derselben Säure von verschiedener Verdünnung angestellt sind, man nicht die Einwendung machen kann, daſs die Ordnung in der Polarität von der Berührungselectricität herrühre, die durch Berührung des Metalls mit der Flüssigkeit entsteht, denn die Flüssigkeit (die Säure?) ist in beiden Fällen dieselbe."

Bei Kohle und Platin, zu einem Paar vereinigt, und in Königswasser getaucht, wird das Platin positiv, und in Schwefelsäure von + 100° bis 150° die Kohle positiv, je nachdem das eine oder die

*) Ich verweise den Leser, in Bezug hierauf, auf Keir's und Wetzlar's Versuche, wovon weiter unten

andere angegriffen und aufgelöst wird. Auf gleiche Weise ist das Eisen positiv gegen Arsenik in verdünnter Säure, aber negativ, wenn sie in geschmolzenes Kalihydrat getaucht werden, indem das Eisen von der Säure, und das Arsenik vom Alkali gelöst werden.

Ich will nun mit de la Rive's eigenen Worten die Schlüsse anführen, die er aus diesen Versuchen zieht.

„Ich erlaube mir, als eine Schlufsfolge aus diesen Principien anzumerken, dafs es nicht unmöglich wäre, dafs der thermoelectrische Strom eine Folge derselben Ursache, wie in dem hydroelectrischen Paare sei. Die Wärme trägt nämlich zur Vermehrung der chemischen Wirksamkeit bei, die der Sauerstoff der Luft auf die Metalle ausübt, und wir finden fast immer das wärmere Metall positiv gegen das minder warme*). Die Anomalien, die diese electrischen Ströme begleiten, dienen eher, eine solche Analogie zu bekräftigen, als zu widerlegen. Das Eisen z. B., das nur bis zu einem gewissen Rothglühen positiv gegen Kupfer ist, wird negativ beim Weifsglühen; denn es ist eine bekannte Sache, dafs die Verwandtschaft dieses Metalls zum Sauerstoff einen solchen Gang hat**).“

„Es scheint mir, dafs die äufserst schwache Ten-

*) Dieses Phänomen findet indefs auch statt, wenn das eine Metall abgekühlt wird unter die Temperatur, die die Luft hat, und gleichfalls, wenn die Metalle mit einem Firnifs überzogen sind.

**) Dies ist nicht richtig. Man weifs, dafs das Eisen bei der Schweifsglühhitze in der Luft brennt, wie es dasselbe in Sauerstoffgas bei starker Glühhitze thut.

Tension, die entsteht, wenn zwei ungleiche Metalle einander ohne feuchten Leiter berühren, durch die Gegenwart des Sauerstoffs und der Dünste in der umgebenden Luft erklärt werden könne; denn das eine dieser Metalle ist immer mehr oxydirbar, als das andere. Ich werde später auf diesen wichtigen Punkt der Verallgemeinerung der Theorie zurückkommen, wenn ich hinreichend werde Facta gesammelt haben, um keinen Punkt in der einen oder der andern Ansicht zweifelhaft zu lassen."

„Ich stelle mir vor, daſs die chemische Einwirkung den electrischen Strom auf folgende Weise bestimmt: Wenn ein Metall von einem chemischen Agens angegriffen wird, es mag dieses in liquider oder in Luft-Form sein, so erhält die angegriffene Oberfläche positive Electricität, die sich entweder in der Flüssigkeit oder in der Luft, die das Metall umgibt, ausbreitet. Die negative Electricität strebt, von dem Metalle durch jeden mit demselben in Verbindung gebrachten Leiter, nicht nur von der Oberfläche des Metalls, sondern auch aus dessen Innerem zu entweichen. Was die Intensität der entwickelten Electricitäten betrifft, so beruht diese auf der Intensität der chemischen Thätigkeit."

„In dieser Theorie," fährt er fort, „ist der electrische Zustand des hydroelectrischen Paares nicht von einem electrischen Princip hervorgebracht, das jedem verschiedenen Körper auf eine ihm eigene Weise zugehörig wäre, wie man sich dies gewöhnlich vorzustellen pflegt, indem man sagt, daſs Zink positiv gegen Kupfer, oder daſs eine Säure stark negativ, ein Alkali stark positiv sei; sondern die Electricität entsteht von der Thätigkeit, die das chemische Agens auf die Oberfläche des festen

Körpers ausübt. Diese ist es, welche die Electricitäten trennt, ungefähr analog mit der Reibung oder mit Stöfsen, mit einem Worte mit allen den mechanischen Thätigkeiten, die eine Bewegung in mehreren oder allen kleinsten Theilen eines Körpers hervorbringen. Wenn dies sich so verhält, und wenn es wahr ist, dafs der Contact an und für sich keine freiwerdende Electricität hervorbringe, so kann man behaupten, dafs keine Electricitäts-Entwickelung statt finde, ohne dafs eine Art Thätigkeit dazu Veranlassung gebe."

„Die electrochemische Theorie, in der man voraussetzt, dafs die Verwandtschaften, durch welche die Körper sich zu vereinigen streben, nichts anderes sei, als das Resultat ihres entgegengesetzten electrischen Zustandes, kann die wohl mit dem vorher erwähnten, und zumal mit dem Factum, dafs ein Körper positiv gegen den einen, und negativ gegen einen andern Körper sein kann, zusammen bestehen?"

„Diese Theorie scheint mir in der Hauptsache auf zwei Thatsachen zu beruhen, der einen: dafs die Körper eine eigene Electricität haben, die der Contact offenbart, ein Factum, dessen Unrichtigkeit ich an den Tag zu legen gesucht habe; der anderen: dafs bei jeder Zersetzung, die durch die electrische Säule bewirkt wird, einige Körper (die sogenannten negativen) zu dem + Pol, die anderen (die sogenannten positiven) zu dem — Pol gehen; aber ich habe in einer früheren Abhandlung gezeigt, dafs dies nicht kraft der electrischen Tension geschehe, sondern in Folge gewöhnlicher electrischer Attractionen und Repulsionen, die die Trennung hervorbringt, indem dieselbe um so viel schneller vor sich geht, je mehr die Flüssigkeit leitend, und folglich je geringer die Tension ist. Es

scheint mir, daſs, so lange man die beiden oben erwähnten Facta nicht zugeben kann, die electrochemische Theorie, die auf denselben ruht, keinen festen Grund hat.“

*B.* In dem späteren Theile dieser Abhandlung hat de la Rive die Umstände zu bestimmen gesucht, auf welchen die Intensität in dem electrischen Strome beruht, und ist, wie man aus dem Vorhergehenden leicht einsehen kann, bei dem Resultat stehen geblieben, daſs derselbe auf der Heftigkeit der chemischen Wirkung, zwischen der Flüssigkeit und dem einen der Metalle, zugleich aber auch darauf beruhe, daſs eine gröſsere Oberfläche des nicht angegriffenen Metalls, von dem die Flüssigkeit berührt wird, den Durchgang der Electricität erleichtert, und daſs, wenn die Intensität gering ist, die electrischen Erscheinungen in einem gröſseren Verhältniſs zunehmen, als die Vergröſserung der Oberfläche, da im Gegentheil, bei stärkerer Intensität, dies in einem geringeren Verhältniſs, als die Oberfläche, geschieht. Auſserdem hat er gefunden, daſs der Durchgang der Electricität von ungleichen Flüssigkeiten zu festen Leitern ungleich leicht sei, und daſs von zwei metallischen gleichartigen oder ungleichartigen Oberflächen diejenige, welche die Electricität am leichtesten von sich auf die Flüssigkeit übergehen läſst, positiv gegen die andere ist, wenn sie in derselben Flüssigkeit zu einem Paare vereinigt sind. Auſserdem hat er gefunden, daſs ein Metall und eine Flüssigkeit für eine gewisse Intensität gute Leiter sein können, die für eine andere Intensität viel schlechter werden.

In noch einer andern Abhandlung, die Untersuchungen über die Ursachen der Volta-

schen Electricität (die er nicht mehr Contactselectricität nennen will) enthält *), hat er die in dem Vorhergehenden angeführten Ideen weiter zu entwickeln sich bemüht. Er hat daselbst die Electricität in ihren beiden Formen darzustellen gesucht: fortfahrende Entladung (état de courant) und Zustand der Ladung (état de tension). — Bei der ersten hat er die drei Alternativen betrachtet: 1) wenn das Liquidum, in welches Bogen von demselben oder von zwei verschiedenen Metallen eingesenkt sind, ein und dasselbe ist; 2) wenn der Bogen von einem Metall ist, aber die verschiedenen Enden desselben in verschiedene mit einander in Berührung stehende Flüssigkeiten getaucht werden; und 3) wenn beide Metalle und Flüssigkeiten verschieden sind. In dem ersten Falle nimmt er den Beweis für seinen Satz davon her, daſs wenn der Bogen aus Gold oder Platin besteht, und die Flüssigkeit Schwefelsäure oder Salpetersäure ist, kein electrischer Strom entsteht, der durch einen empfindlichen Multiplicator wahrnehmbar wäre, ungeachtet, sagt er, hier alle Umstände eintreffen, die die Bildung eines electrischen Stromes durch bloſsen Contact begünstigen sollten, nämlich zwei verschiedene Metalle und eine der am meisten leitenden Flüssigkeiten. Nur erst wenn die Flüssigkeit Chlor enthält, oder sich dies darin entwickelt, entsteht ein chemisches Einwirken, und gleichzeitig mit diesem ein electrischer Strom. In dem zweiten von den angeführten Fällen, ein Metall mit zwei Flüssigkeiten, z. B. Platin, Säure und Alkali, entsteht der electrische Strom durch die chemische Wirksamkeit der Flüs-

*) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 297.

sigkeiten, und seine Stärke steht im Verhältniſs mit der Neutralisation, die in ihnen vor sich geht. Im dritten Falle, wo man zwei Flüssigkeiten und zwei Metalle hat, entstehen wohl die gröſsten Schwierigkeiten für den Satz, daſs die chemische Wirkung die Ursache der Electricität sei; aber er sucht dieselben fortzuräumen. Wenn man eine Glasröhre in Form eines U biegt, in den einen Schenkel Schwefelsäure, und gleichzeitig in den andern Salpetersäure gieſst, so daſs diese sich nicht mit einander mischen, und man einen Bogen von Zink und Kupfer so stellt, daſs das Zinkende in die Schwefelsäure, und das Kupferende in die Salpetersäure reicht, so sieht man keine chemische Wirkung in der Schwefelsäure, aber das Kupfer wird von der Salpetersäure aufgelöst; dessen ungeachtet ist das Zink positiv und das Kupfer negativ, gerade dem entgegengesetzt, was folgen sollte, wenn die chemische Einwirkung auf die eingetauchten Metalle die Ursache für die Electricität wäre. Um diesen ganz ernsthaften Einwand gegen seine Vorstellungsweise aufzuheben, zeigt er, daſs wenn man den Bogen nur aus einem Metalle macht, die Richtung des electrischen Stromes dieselbe bleibt, wiewohl die Intensität desselben schwächer wird. Daraus, sagt er, ist es klar, daſs, da ein einziges Metall einen Strom in derselben Richtung hervorbringt, wie zwei, so kann nicht der Contact zwischen Kupfer und Zink die Ursache von diesem Strom gewesen sein; aber de la Rive scheint bei dieser sehr passend benutzten Advocatur gegen den Satz, dessen Richtigkeit er bestreiten will, durchaus vergessen zu haben, daſs das Resultat des Versuchs gleich kräftig gegen das spricht, was er vertheidigen will, daſs nämlich

die chemische Thätigkeit die Grundursache für das electrische Phänomen sei, und daſs diese Action eine bedeutende Quantität von Electricität hervorbringe, wovon nur ein Theil von dem Apparat bis zu seiner Sättigung aufgenommen wird; denn wenn ein Bogen von Kupfer mit seinem einen Ende in Salpetersäure, und mit dem andern in Schwefelsäure getaucht wird, so ist die chemische Wirkung an dem erstern, aber die Electricität geht in umgekehrter Richtung. Er sucht zwar dies dadurch zu erklären, daſs es viel schwieriger für den electrischen Strom sei, vom Kupfer zur Schwefelsäure, als von dieser zur Salpetersäure überzugehen, aus Gründen, die er in der zweiten Hälfte seiner vorher besprochenen Abhandlung aus einander gesetzt hat; aber das heiſst ein schwaches Hinderniſs eine kräftige Wirkung überwinden lassen, wenn die Sache es so bedarf.

De la Rive kommt hiervon auf einen von mir angestellten Versuch. Ich habe ebenfalls eine Zeit lang gleiche Ansichten über die Ursache der Erregung der Electricität in der Säule gehabt. Ich habe diese Ideen in einer Abhandlung unter dem Titel: Theorie der electrischen Säule*), aus einander gesetzt, aber ich sah mich, durch die späterhin darüber angestellten Versuche, endlich überzeugt, daſs, wie innig auch die chemische Wirkung mit den Erscheinungen in einem hydroelectrischen Paare zusammenhänge, sie dennoch nicht durch eine chemische Wirkung entstehen, die bei der Temperatur der Luft statt findet, wenn kräf-

*) Afh. i Fysik, Kemi och Mineralogie II. 14., übersetzt in Gehlen's Journal für die Chemie und Physik. Berlin, 1807. III. 177.

tige Elemente zur hydroelectrischen Entwickelung in entgegengesetzter Ordnung angewendet werden; weil die chemische Action abgebrochen wird, und andere eintreten, wenn die Kette geschlossen wird. Der einfache Versuch, wodurch dies so leicht bei einer Becher-Batterie von Zink, Kupfer, Salpetersäure, Chlorcalcium, Zink, Kupfer etc. gezeigt wird, habe ich im I. Theil m. Lehrbuchs, pag. 121., unter den historischen Details der hydroelectrischen Phänomene beschrieben, und verweise dorthin. — De la Rive sucht zu zeigen, dafs das Resultat dieses Versuchs auf einem analogen Verhalten, wie in dem früheren Beispiel, beruht, und vor allem auf der chemischen Wirkung der Flüssigkeiten auf einander, besonders da man das Kupfer fortlassen und sich nur des Zinks bedienen kann; und der Strom geht ganz nach derselben Richtung, als wenn das Kupfer mit dabei wäre, wiewohl weniger stark. In diesem letzteren Falle sollte also auf der Contactslinie, zwischen Salpetersäure und einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium, eine intensivere chemische Wirkung statt finden, als auf der Berührungsfläche von Zink und Salpetersäure. Wohl kann man sagen, dafs zwischen einem Chlormetall und Salpetersäure chemische Einwirkungen statt finden, wie Bildung von Chlor, Salzsäure, salpetrichter Säure und einem salpetersauren Salz; aber diese halten keinen Vergleich aus mit der Kraft, welche beim Zink die Oxydation desselben in Salpetersäure verursacht. Diese Erscheinungen finden aufserdem auf dieselbe Weise in einer Säule statt, die aus Zink, Kupfer, Salpetersäure, einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Zink etc. construirt ist, und ich habe versucht, ob nicht durch die Concentration der Säure

der electrische Strom könnte umgedreht werden, aber ohne Erfolg. Es ist also hieraus klar, dafs welche Ursache auch bei einer solchen Construction die Entladungserscheinungen haben mögen, dies wenigstens nicht die chemische Thätigkeit ist, die ohne das Mitwirken der electrischen Entladung darin statt findet.

In einem späteren Theil dieser Abhandlung sucht de la Rive zu zeigen, dafs der Zustand von electrischer Tension, die durch den bekannten Voltaschen Grundversuch die Divergenz im Goldblatt-Electroscop hervorbringt, sich von der Oxydation von einem der Metalle herleite, und nicht statt finde, wenn die Umstände eine solche nicht zulassen. Diese Versuche sind sehr interessant und scheinen zu beweisen, dafs ein gewisser Zustand in dem umgebenden gasförmigen Medium, durch welchen ein Einflufs auf das eine Metall statt haben kann, die electrische Vertheilungs-Intensität befördere; doch scheinen dieselben mehr als irgend ein anderer Theil seiner Arbeit von denen wiederholt werden zu müssen, die mit gleichem Eifer einen Beweis für das Gegentheil suchen, bevor ein unpartheiischer Leser sein Urtheil feststellen kann, denn hier wirken viele Umstände zusammen, die verkannt werden könnten.

Nichts hilft der Entwickelung einer Wissenschaft mehr und dient mehr dazu, das Wahre und Richtige zu befestigen, als so ernste Untersuchungen, die geradezu auf die Basis derselben gerichtet sind, wie die von de la Rive nun angeführten. De la Rive scheint überzeugt zu sein, dafs die Resultate seiner Versuche die Anwendung der electrischen Ansichten in der Chemie über den Haufen geworfen haben. Ich theile seine Ueber-

zeugungen nicht; seine Versuche scheinen im Gegentheil neue Bekräftigung dafür zu geben. Alles zusammen beruht darauf, von was für einem Gesichtspunkt man ausgeht. De la Rive betrachtet Contact, chemischen Procefs und electrische Entwickelung als durchaus von einander unabhängig, und er hat an einer Stelle geäufsert, dafs der chemische Procefs die Electricität eben so errege, wie Reibung, Stofs und dergl. — Wenn es richtig ist, diese in der Philosophie der Wissenschaft als unabhängige zu betrachten, so enthalten de la Rive's Resultate einigen Widerspruch gegen die electrochemische Theorie; aber wenn auf der andern Seite es richtig ist, anzunehmen, dafs bei jeder Berührung zwischen Körpern, ein der Materie zugehöriges Vereinigungsbegehren, ein Streben zu äufsern beginnt, wenn dieses Vereinigungsbegehren, oder mit andern Worten, die Vereinigungs-Verwandtschaft, auf eine solche Weise mit der electrischen Kraft zusammenhängt, dafs, wo die eine sich äufsert, die andere auch in dem Grade da ist, dafs die electrochemische Theorie sie als identisch voraussetzt, (und vielleicht ist die Betrachtung dieses Phänomens im Zusammenhang die richtige), so enthalten de la Rive's Versuche nichts gegen diese Ansichten Streitendes. — Alle die Umdrehungen von Contactselectricität, die de la Rive in seiner ersten Abhandlung angeführt und so geschickt benutzt hat, um das Resultat vorzubereiten, zu dem er gelangen wollte, hören auf, Ausnahmen zu sein, wenn man sich erinnert, dafs Flüssigkeiten Contactselectricität sowohl mit festen Körpern, als mit einander geben, und dafs diese viel stärker sein kann, als die Contactselectricität zwischen

zwei festen Körpern; und wenn man sich erinnert, dafs in dem von de la Rive angeführten Fall die angewandten Metalle einander ganz nah in der electrischen Reihe liegen, und folglich die Contactselectricität derselben leicht vernichtet wird von einer umgekehrten, die die Flüssigkeiten zwischen einander oder mit einem oder beiden Metallen hervorbringen. Wenn die electrisch-chemischen Ansichten gegründet sind, so müfste in einem hydroelectrischen Paar keine Contactselectricität statt finden können, und kein electrischer Strom entstehen können, ohne dafs ein chemischer Procefs eintrifft. De la Rive hat in der späteren Abhandlung gezeigt, dafs es so sei, aber er hat das entgegengesetzte Resultat daraus gezogen, dafs dies dem Geiste dieser theoretischen Ansicht widerstreite. So verschieden können Facta beurtheilt werden nach den verschiedenen Gesichtspunkten, von denen man ausgeht. Im Allgemeinen verdient erinnert zu werden, dafs der, welcher die Begründung der electrochemischen Theorie umwerfen will, sich nicht allein bei diesen Phänomenen der Contactselectricität halten mufs, wo unbekannte Umstände, mit unerklärlichen Bizarrerien, oft unsere Bemühungen zum Besten haben, sondern er mufs uns überzeugen, dafs der electrische Zustand, den de la Rive l'état de courant genannt hat, die stärksten chemischen Verwandtschaften nicht überwindet und aufhebt, dafs er dieselben nicht in entgegengesetzter Ordnung hervorbringt von denen, welche aufserhalb dieses Stromes statt finden, z. B. in derselben Flüssigkeit Chlor mit Gold vereinigt, und Eisen reducirt, wenn das erstere positiv, das letztere negativ ist; und so lange dies nicht geschehen ist, kann man sich die electrische Kraft

und die chemische Verwandtschaft nicht als von einander verschieden und unabhängig denken.

Aufser de la Rive hat auch Nobili in einer Abhandlung über die Natur des electrischen Stromes *) zu zeigen gesucht, dafs Volta's Theorie nach seiner Ansicht grundfalsch sei; aber Nobili nimmt an, dafs die chemischen Phänomene und Wärme zusammen die Grundursache der hydroelectrischen Erscheinungen seien.

Electrische Säule von Luft und Zink.

Im Zusammenhang mit der vorhergehenden Arbeit mag die nur vorläufige Nachricht angeführt werden **), dafs es dem Instrumentenmacher Watkins geglückt sei, eine Art electrischer Säule von merkbarer Tension, aus blofsen Zinkscheiben ohne feuchten Leiter zu verfertigen. Es sind 60 bis 80 Zinkscheiben, die 4 Zoll Fläche haben, auf der einen Seite polirt und auf der andern uneben und reifig sind. Sie sind parallel neben einander in einem hölzernen Trog, in einem Abstand von 1 bis 2 Millimeter von einander befestigt, so dafs zwischen jeder Zinkscheibe eine dünne Luftschicht ist. Die polirten Seiten sind alle nach einer Richtung gewandt. Mit einem Worte, es ist eine sogenannte trockne Säule, in welcher die Luft den sonst angewandten trocknen Körper, und das rauhe Zink die eine, das polirte die andere Metallbelegung ersetzt. Wenn man den einen Pol dieser Säule mit der Erde, und den andern mit einem Electroscop in Verbindung setzt, so zeigt dieses sogleich freigewordene Electricität, in dem einen Pol die entgegengesetzte von dem andern, und die streifige Zinkoberfläche stellt

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. II. 264.

**) Annales de Chimie et de Physique. XXXVIII. 442.

das positive Metall vor. — Es ist also klar, daſs die Luft, in Berührung mit einem Metall, wie andere Körper, an der electrischen Vertheilung Theil nimmt, und daſs sie in diesem Fall, wie die Flüssigkeiten, eine polirte Oberfläche weniger afficirt, als eine unebene und rauhe. Dies ist ein Beweis dafür, daſs alles in der Natur sich in einer gewissen geringen, für unsere Sinne in gewöhnlichen Fällen durchaus unmerkbaren electrischen Tension befindet, und zur chemischen Wirksamkeit bei der geringsten Veranlassung zur Erhöhung in dem electrischen Gegensatz bereit ist. Dies scheint uns einen ganz wichtigen Wink zur Erklärung der Wirkungen von Platin auf brennbare Gasarten, und im Allgemeinen für das Factum zu geben, daſs ein fester Körper bestimmt die Vereinigung gasförmiger Körper bewirke, auch wenn er selbst nicht an derselben Theil nimmt.

Wechselnde Polarität in einem hydro-electrischen Paare.

Seitdem man den electromagnetischen Multiplicator als Electroscop benutzt, hat man viele Ausnahmen in der Contactselectricität gefunden, von denen einige erklärbar sind, andere tiefer liegen. Zu diesen Anomalien gehört der Umstand, daſs ein electrisches Paar, das in eine Flüssigkeit getaucht wird, im ersten Augenblick die Magnetnadel des Multiplicators mit Kraft nach der Seite, die die Theorie voraussetzt, hinwirft, daſs aber in einigen Augenblicken die Magnetnadel zurückgeht, auf 0° kommt, und dann auf die andere Seite übergeht, wo sie bleibt. Dies ist besonders der Fall, wenn man als Flüssigkeit die Auflösung einer Schwefelbasis oder eines Schwefelsalzes anwendet. Davy, der dies früher untersucht hat, leitete es von der Bildung eines neuen festen Produkts auf dem Metalle her, wodurch die Contacts-

electricität umgeändert werde (Jahresb. 1828, p. 27.). Diese Erscheinungen sind ganz mit demselben Resultate von Fechner*) studirt worden, und enthalten einen deutlichen Widerspruch gegen de la Rive's theoretisches Resultat. Dafs ein neuer Körper gebildet werde, wenn z. B. ein Paar aus Kupfer und Eisen angewendet wird, das in eine starke Auflösung von Schwefelalkali taucht, wobei das Kupfer, das beim ersten Hineinbringen negativ ist, nach einigen Augenblicken positiv wird, ist schwierig gewesen, recht sicher auszumachen, weil, wenn das Kupfer, worauf derselbe sich bildet, aus der Flüssigkeit genommen und abgespühlt wird, der neu gebildete Ueberzug durch die Luft und das Wasser in Unordnung gebracht wird, so dafs das Kupfer bei der Einsenkung in andere Flüssigkeit negativ gegen das Eisen wird. Dies hat jedoch Fechner auf eine ganz sinnreiche Weise zu vermeiden gewufst. Er senkte ein Paar aus Kupfer und Eisen in die erwähnte Lösung von Schwefelalkali, und liefs das Kupfer seinen höchsten Grad von positiver Polarität bekommen; nun wurde die Flüssigkeit mit so vielem Wasser verdünnt, dafs, als ein anderes Paar darin eingetaucht wurde, dieses letztere sich normal erhielt, das will sagen, das Kupfer negativ und das Eisen positiv, während die Erscheinungen in dem zuerst eingesetzten Paar fortfuhren, wie früher, umgekehrt zu gehen. Fechner hat, mit Hülfe des Multiplicators, die von Wetzlar (Jahresb. 1829, p. 104.) angeführten Versuche, über das Verhalten des Eisens gegen salpetersaures Silber, wiederholt und gefunden, dafs die Schlüsse,

*) Jahrbuch der Physik und Chemie für 1828. II. 57. u. 129.

die Wetzlar daraus gezogen, durch den Multiplicator bestätigt werden.

Da ich diese Versuche erwähne, darf ich nicht unangemerkt lassen, daſs dieses höchst merkwürdige Verhalten beim Eisen schon vor langer Zeit beobachtet und beschrieben worden sind. Fechner hat die Aufmerksamkeit auf eine Abhandlung von Keir gelenkt, die in der Royal Society i London, d. 20. Mai 1790, vorgelesen und dann in die Phil. Transactions, Vol. 80. pag. 359., eingeführt worden ist, in welcher Keir dieses Phänomen ganz ausführlich und richtig studirt hat. Es war damals kein Wink zur Erklärung desselben vorhanden, es hatte nicht Interesse genug, sich in der Erinnerung der Chemiker als eine Anomalie zu erhalten, und gerieth in Vergessenheit. Keir hat gezeigt, daſs Eisen, durch Behandlung mit Salpetersäure, die salpetrichte Säure enthält, die von Wetzlar beobachtete Eigenschaft sogleich erhält, so daſs, wenn es hierauf in eine Silberauflösung gelegt wird, nichts gefällt wird, und daſs die beginnende Fällung von Silber dadurch, daſs durch dieselbe allmälig salpetrichte Säure entsteht, das fällende Eisen verändert. Das Eisen ist durchaus blank metallisch und behält seine neu erhaltene Eigenschaft lange, wenn es entweder in einer sauren Flüssigkeit oder in flüssigem Ammoniak aufbewahrt wird, aber es verliert dieselbe bald, wenn es in reinem Wasser liegt. — Die bemerkungswerthe Anomalie, die das Eisen durch seine Berührung mit einer, salpetrichte Säure enthaltenden Flüssigkeit bekommt, ist also offenbar von electrischer Natur, und kann nicht als ein bloſses Phänomen von aufhörender Verwandtschaft erklärt werden; und die Anomalien, die de la Rive in

seiner vorher erwähnten Abhandlung herausgehoben hat, sind kein bedeutenderer Einwurf für die electrochemische Theorie, als der hier angeführte Fall, der offenbar im Gegentheil für diese Theorie zu sprechen scheint.

Fechner hat ferner einige nicht unwichtige Beiträge zur näheren Kenntniſs der Facta geliefert, die der Voltaschen Theorie der Contactselectricität zum Grunde liegen *). Ich muſs für die nähere Auseinandersetzung auf seine Abhandlung verweisen.

Fortdauernde electrische Polarität, durch die Entladung der electrischen Säule in den Metallen hervorgebracht.

Im vorigen Jahresbericht (p. 15.) führte ich de la Rive's Untersuchungen über den Zustand electrischer Vertheilung an, der in den Metallen entsteht, welche eine Zeitlang in Verbindung mit einer Flüssigkeit, als Auslader der electrischen Säule, gedient haben. Dieser wichtige Gegenstand hat die Aufmerksamkeit Mehrerer auf sich gezogen. Marianini **) hat, wahrscheinlich gleichzeitig mit de la Rive und ohne von dessen Arbeit zu wissen, gezeigt, daſs die Ritterschen sogenannten secundären oder Ladungssäulen, deren Eigenschaften auf verschiedene Weisen erklärt worden sind (Jahresb. 1827, p. 24.), ihren, nach Aufhebung der Gemeinschaft mit der wirksamen Säule fortfahrenden electrischen Zustand von der in dem Metalle erregten, noch eine Zeitlang fortfahrenden Polarität haben, und daſs die Flüssigkeit nicht daran Theil nehme. Diese Säulen bestehen aus Scheiben von einem Metall, das abwechselnd mit Pappscheiben, die in Wasser oder eine Salzlösung getaucht sind, aufgebaut wird; wenn diese eine

*) A. a. O. II. pag. 429.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXVIII. 5.

Zeitlang zur Entladung der electrischen Säule gedient haben, so sind sie electrisch, aber mit entgegengesetzten Polen, so daſs der, welcher in Berührung war mit dem + Pol der Säule, in der secundären der — Pol ist. Daſs dies nicht von der Flüssigkeit herrühre, zeigt Marianini dadurch, daſs wenn die Metallscheiben herausgenommen, abgetrocknet und auf einander gelegt werden, mit Beibehaltung der relativen Lage der Seiten, aber mit anderen Pappscheiben, die in eine andere Flüssigkeit getaucht sind, die secundäre Säule fortfährt, noch eine Zeitlang wirksam zu sein. Alle Metalle, die hierzu angewendet werden, behalten nicht auf gleiche Weise die electrische Polarität; Gold behielt sie in Marianini's Versuch am besten, Kupfer kaum halb so gut, und Zink hatte sie ganz schnell verloren. C. H. Pfaff*) hat dasselbe Verhalten bei den Metallen untersucht, und hat ihr ungleiches Vermögen, diese electrische Polarität anzunehmen und zu behalten, verglichen. Graphit und Kohle besitzen dasselbe in einem besondern Grad. Seine Abhandlung enthält mehrere recht interessante Versuche, nach welchen er die wichtige Frage abzumachen versucht: Was ist dieser Zustand? Wenn er eine wirkliche Polarität wäre, so würde das wohl mit einer Art Instrument entdeckt werden können; aber nun treten die Phänomene ein, die das Vorhandensein derselben nur in Berührung mit Flüssigkeiten beweisen, und man sollte daraus schliefsen können, daſs das Phänomen nur an der Oberfläche existire, und eine Folge der Oxydation auf der

einen

*) Jahrbuch der Chemie und Physik für 1828. II. 391.

einen und der Wasserstoffverbindung auf der andern Seite sei, wodurch die Oberfläche sich mit neuen Verbindungen von entgegengesetzten electrischen Reactionen bekleidet. Doch, setzt er hinzu, wenn man auch annehmen kann, dafs ein solches Verhalten bisweilen eintreffe, so ist dies nicht hinreichend, das Verhalten in jeder Hinsicht zu erklären, weil de la Rive gezeigt hat, dafs die Theile des Metalls, die nicht mit in die Flüssigkeit während der Entladung der Säule eingetaucht waren, ihre bestimmte Polarität haben, was Pfaff in seinen Versuchen gleichfalls bestätigt fand.

Fortdauern des chem. Zersetzungs Vermögens der Metalle nach aufgehobener Leitung.

Bei den Versuchen, die ich 1805—6 in Gesellschaft mit Herrn Hisinger anstellte, hatten wir gefunden, dafs die Metalldräthe, die zur Zersetzung von Flüssigkeiten mittelst der electrischen Säule angewendet worden, noch lange, nachdem die Verbindung mit der Säule aufgehört hatte, fortfuhren Gas zu entwickeln und Wirkungen hervorzubringen, die einen fortfahrenden electrischen Zustand anzuzeigen schienen, und welche dieselben Dräthe nicht hervorbrachten, wenn sie in andere Flüssigkeiten (obschon von derselben Art) als die, worin sie während der Wirkung der Säule gewesen waren, eingebracht wurden. Diese Beobachtung *), die mir fast ganz aus dem Gedächtnifs gekommen war, hat C. H. Pfaff **) einer Untersuchung dieses Gegenstandes zu Grunde gelegt, womit er unsere Angaben bestätigt, und sie noch mit mehreren anderen derselben Art vermehrt hat. Man könnte vermuthen, auch diese Erscheinung habe ihren Grund in einer, sowohl in der Flüssigkeit

*) Gilbert's Annalen der Physik XXVII. 269.

**) Jahrbuch der Chemie und Physik 1828. II. 77.

als im Metalle zurückbleibenden Polarität, die, so lange sie dauert, sich durch eine fortdauernde chemische Wirksamkeit auszeichnet; indessen scheinen einige von Pfaff's Versuchen hiermit nicht übereinzustimmen, weil, nachdem er einer so zersetzten Flüssigkeit Ammoniak zugemischt hatte, wobei also alle innere Polarität in der Flüssigkeit vernichtet war, die Erscheinung dennoch statt hatte. Die Metalle, welche vor allen andern diese Art electrischen Zustandes lange beibehalten, waren Zink und Eisen, und nächst diesen kam Gold. Als einen Versuch, diese Erscheinung zu erklären, stellt er die Vermuthung auf, dafs vielleicht durch langes Hindurchströmen der Electricität die Bestandtheile des Wassers näher auf dem Punkt stehen, sich zu trennen, und in einer weniger innigen Verbindung gehalten sind, als sonst, so dafs sehr unbedeutende Einflüsse zu ihrer Trennung hinreichend sind. So viel ist gewifs, dafs eine genügende Erklärung dieses Phänomens jetzt noch nicht gegeben werden kann.

Methode, das relative electrische Verhalten der Metalle zu messen.

Die Methoden, das relative electrische Verhalten der Metalle zu messen, sind von Bischoff*) um eine vermehrt worden, die in der Messung der Menge von Wasserstoffgas besteht, die sich in einer gewissen Zeit in Salzsäure von einem und demselben Platindrath, der in leitender Berührung mit electropositiveren Metallen von einer gewissen und gleichen Form steht, entwickelt. Bischoff erwartet hiervon sehr genaue Resultate, und hat vor, über diesen Gegenstand eine ausführliche Untersuchung zu liefern. Der Vortheil dieser Methode besteht darin, dafs sie vergleichbare und in

*) A. a. O. I. pag. 230.

Zahlen ausdrückbare Resultate gibt. So fand er, dafs sich die electrische Tension des Bleies gegen Platin, zu der des Kupfers gegen Platin, wie 5,2 : 1,0 verhielt.

Der electrische Strom, verglichen mit der Bewegung des Lichts.

Nobili, dessen Versuche über Hervorbringung von electrischen Figuren ich im letzten Jahresb., pag. 18., anführte, hat von der veränderten Form, die seine ringförmigen Figuren annehmen, wenn man eine positive neben einer negativen hervorbringt, zu dem Schlufs zu gelangen gesucht, dafs der electrische Strom denselben Brechungsgesetzen unterworfen sei, wie das Licht *). Da seine Meinung über diesen Gegenstand schwerlich angenommen werden kann, so habe ich die Arbeit nur als eine Fortsetzung dessen, was die Figuren betrifft, andeuten wollen. Nobili hat die Bildung derselben auf Quecksilber **) versucht, aber statt der Ringe eine im Quecksilber entstehende Bewegung gefunden. Das Nähere hiervon, was indessen nicht ohne Interesse ist, mufs ich übergehen. Es ist dies ein Phänomen derselben Art, wie die im vorhergehenden Jahresbericht von Herschel, Pfaff und Runge angeführten.

Verminderung der Tension der Säule durch Entladung.

Es ist bekannt, dafs eine electrische Säule, deren Pole isolirt werden, eine bis auf einen gewissen Grad gehende electrische Tension erhält. Macht man für kürzere oder längere Zeit eine Verbindung zwischen den Polen, so findet man, dafs die Tension im hohen Grade abgenommen hat, was jedoch auch nicht unter ein gewisses Minimum herabgeht, welches eintritt, wenn die electromotorische Kraft die Electricität eben so schnell

*) A. a. O. II. pag. 441.

**) A. a. O. III. pag. 40.

vertheilt, als die Entladung geschieht. Dieses Verhalten ist von Marianini studirt und das Nähere davon in einer sehr lesenswerthen Abhandlung *) angegeben worden.

Messung von kleinen Mengen von Electricität.

Um kleine Quantitäten von Electricität zu messen, hat man sich der Reizbarkeit des Frosches bedient. Nobili hat die letztgenannte mit der Empfindlichkeit eines Multiplicators mit doppelter Nadel **) (Jahresb. 1827, pag. 29.) zu vergleichen gesucht. Er fand dabei, dafs der Frosch, wenn er so eben getödtet worden, alles andere an Empfindlichkeit für den hydroelectrischen Strom übertrifft; dafür aber ist er unempfindlich für den thermoelectrischen, wenn derselbe nicht so kräftig ist, dafs er durch eine ganz dünne Schicht einer Flüssigkeit gehen kann. Als einen Beweis für die Empfindlichkeit des Frosches führt Nobili folgenden Versuch an: Wenn man zwei kleine Gefäfse mit Salzwasser nimmt, und das Bein eines präparirten Frosches in das eine, und das abgezogene Rückenmarksende in das andere legt, darauf einen baumwollenen Docht in das Salzwasser taucht, und das eine Ende davon in den einen, das andere nachher in das zweite Gefäfs bringt, so zuckt der Frosch jedesmal, wenn die Vereinigung geschieht, ungeachtet hier kein Metall gegenwärtig ist. Dieser grofse Grad von Reizbarkeit verschwindet jedoch innerhalb weniger Minuten, wiewohl der präparirte Frosch nachher noch ganz lange zu andern Versuchen anwendbar ist. — Man kann aus mehreren Fröschen eine Art von Becherbatterie machen, die eine gröfsere electrische Tension hat, als mit

*) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 337.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 157.

dem einen Frosch, und die alle heftig zucken, wenn die Kette geschlossen wird.

Bary *) hat Formeln zur Berechnung der Gröfse von ganz schwachen electrischen Tensionen aus dem Abstand, auf den die Kugeln in einem Electroscop von einander getrennt werden, zu geben versucht. Er findet, dafs die Electricität, die auf die Kugeln wirkt, proportional mit dem Cubus des Winkels ist, den die Aufhängungsfäden derselben machen.

Electricität des Turmalins.

Ich habe im vorigen Jahresbericht, pag. 24., Becquerel's Versuche über den electrischen Zustand des Turmalins kurz erwähnt, und angegeben, dafs Becquerel, weil er nicht mit Bergman's Versuchen bekannt war, dasselbe Resultat mitgetheilt habe, welches schon vor beinah 50 Jahren von letzterem erhalten war. Von Becquerel's Abhandlung war mir nichts weiter als ein Auszug bekannt geworden. Bei Durchlesung seiner ausführlichen Abhandlung **) habe ich gefunden, dafs derselbe sehr wichtige Beiträge mehr zu den vorher bekannten Resultaten geliefert hat, nämlich: dafs die eine Hälfte eines Turmalins mit einer einzigen Electricität könne electrisch gemacht werden, die allmälig von der Culminationslinie zum Pol hin zunimmt, ganz so, als ob die entsprechende Hälfte des Turmalins gleichfalls electrisch wäre. Dies erreicht man, wenn die eine Hälfte des Turmalins (d. i. die eine Hälfte seiner electrischen Achse) bei einer unveränderten Temperatur erhalten, während die andere erwärmt oder erkältet wird. Diese höchst interessante Erscheinung geht

*) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 37.

**) A. a. O. XXXVII. 1. u. 363.

in der einen Hälfte der Achse desselben, so durchaus unberuhend auf dem electrischen Zustand der andern, vor sich, daſs diese andere Hälfte, wenn die Temperatur unverändert ist, im vollen electrischen Gleichgewicht ist, und daſs keine Spur von entstandener oder abgeleiteter *) Electricität entdeckt werden kann; und wird diese Hälfte erwärmt, während die zuvor erwärmte abgekühlt wird, so bekommen beide dieselbe Electricität im Pol, indem der Turmalin bei seiner Erwärmung die entgegengesetzte Electricität annimmt, wie bei der Abkühlung; und folglich wird der Pol, der durch die Abkühlung negativ electrisch wird, immer positiv durch Erwärmung. Aus dem, was wir bis jetzt von der Electricität wissen, ist diese Erscheinung ganz unmöglich zu erklären; sie zeigt uns die Electricität in neuen Beziehungen, die uns allmälig zu tieferen Einsichten leiten werden.

Becquerel hat auſserdem gefunden, daſs die Länge der Turmaline die Intensität ihrer Polarisation bedeutend vermindere. Schon die Länge von 6 Centimeter oder etwa 2 Zoll, ist der Polarisation ungünstig, und ein Turmalin, der durch Temperaturveränderung durchaus nicht polarisirt wird, wird es ganz stark, wenn man ihn in mehrere Stücke zerbricht.

Durch Abkühlung in Glas erregte Electricität.

Neben dieser Untersuchung hat er noch eine andere in demselben Sinne angestellt. In einem abgeschlossenen Raum hängte er an ungesponnener Seide eine an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre von altem, gutem, nicht leitendem Glase

*) Es ist bekannt, daſs eine electrische Säule dieselbe Unipolarität erhält, wenn ihr einer Pol isolirt und die Electricität des andern in die Erde abgeleitet wird.

auf. (Bekanntlich ist das in neuerer Zeit fabricirte Glas selten ein so vollkommner Nichtleiter, wie das ältere.) Die Temperatur in diesem Raume konnte erhöht und erniedrigt werden. In einigem Abstand von dem einen Ende dieser Röhre wurde eine schwach geriebene und etwas electrische Lackstange befestigt. So lange die Temperatur stationär war, bemerkte man keine Einwirkung der electrisirten Lackstange auf die Glasröhre; auch nicht so lange die Temperatur erhöht wurde, aber in dem Augenblick, als sie abzunehmen anfing, wurde das eine Ende der Röhre vom Lacke angezogen, und die Electricität des Lackes, d. i. — E. wurde frei in dem andern, und dies fuhr so lange fort, als die Abkühlung dauerte. Wurde der Raum wieder erwärmt, so hörte diese Polarität in demselben Augenblick auf, als die Temperatur stationär wurde, wie während des Steigens derselben. Durch Beachtung mehrerer Umstände wurde ausgemacht, daſs die Luftströme, die von der Temperaturveränderung unzertrennlich sind, keinen Antheil an diesem Phänomen haben. Dieselbe Erscheinung entsteht auch in einem Cylinder von Gummilack; aber mit manchen Glassorten will der Versuch nicht gelingen.

Eine schon lange bekannte Thatsache, die zuerst in England angeregt und nachher von Fiedler in Deutschland völlig erwiesen wurde, ist, daſs ein Blitzschlag in sandigem Boden um sich herum den Sand zu einer Röhre schmilzt, die inwendig glasirt ist, und auswendig aus zusammengesinterten unveränderten Sandkörnern besteht. Bei einem Besuche in Paris hatte Fiedler der Akademie der Wissenschaften Proben von den vielen ganz groſsen von ihm aufgesuchten Röhren, oder

**Künstliche Blitzröhre.**

sogenannten Fulguriten, vorgezeigt; und da wohl die Sache der Akademie unbekannt zu sein schien, und wenigstens eines ausführlicheren und directeren Beweises für die Richtigkeit der Erklärungsweise zu entbehren schien, so bekamen Beudant, Hachette und Savart den Auftrag, solche Blitzröhren durch starke electrische, durch Glaspulver geleitete Schläge künstlich nachzumachen. Der Versuch glückte vollständig mit Glas, und am besten mit einem gepulverten Gemenge von Kochsalz und Glas, aber mit Pulver von Feldspath oder Sand konnte auf diese Weise mit der von ihnen angewandten electrischen Kraft keine Zusammenschmelzung hervorgebracht werden.

Electromagnetische Kraft.

Die electromagnetischen Erscheinungen, die lange der Gegenstand der Arbeiten vieler Forscher waren, sind im letzt verflossenen Jahre weniger bearbeitet worden. Eine Abhandlung von J. W. Pfaff*) hat die Richtigkeit mehrerer älteren Angaben bekräftigt, die von einem und dem andern Verfasser in Zweifel gezogen worden waren, und Ampère**) hat mit seiner gewöhnlichen tiefen mathematischen Speculation die gegenseitige Wirkung eines Magneten und eines electrischen Stromes behandelt; ich muſs auf beider Arbeiten verweisen, um nicht die billige Grenze meiner gegenwärtigen Berichterstattung zu überschreiten.

Magnetische Kraft. Einfluſs des Magnets auf unmagnetische Körper.

Seebeck hat seine Untersuchungen über den Einfluſs der unmagnetischen Metalle auf die Magnetnadel fortgesetzt***) (Jahresb. 1828, pag. 60., und 1829, pag. 33.). Er hat darin gezeigt, daſs

*) Kastner's Archiv XIV. 440.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 113.

***) Poggendorff's Annalen XII. 352.

die Pulverisirung oder Feilung die Wirkung der Metalle auf eine oscillirende Magnetnadel sehr bedeutend vermindere, sie aber nicht vollkommen aufhebe. — Aus seinen Versuchen zieht Seebeck noch den Schluſs, daſs man zu der von Barlow gefundenen Correction wegen des Einflusses des Eisens am Bord der Schiffe (Jahresbericht 1826, pag. 34.) mit viel gröſserer Sicherheit Eisenfeilspähne anwenden könnte, die in einem, in Form einer Scheibe gemachten Futteral aus Kupfer eingepackt wären, statt der von Barlow vorgeschlagenen Scheibe aus Guſseisen, welche die einmal erhaltene Polarität immer gern behält. Seebeck macht ferner aufmerksam auf den Einfluſs, den die magnetische Achse der Erde auf das Metall bei den Pendeln hat, womit die Pendelversuche angestellt werden, und räth zur Anwendung der Legirung aus 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Nickel (Jahresb. 1828, p. 62.), die von der magnetischen Kraft so gut als gar nicht afficirt wird. Hinsichtlich einiger anderer Resultate von weniger allgemeinem Interesse, als die angeführten, verweise ich auf die Abhandlung.

Rotations-Magnetismus.

Haldat*) hat verschiedene Versuche über die magnetischen Erscheinungen angestellt, die sich bei rotirenden Körpern zeigen. Er hat dabei gezeigt, daſs ein rotirender Körper für sich selbst nicht magnetisch ist, und durchaus nicht auf unmagnetische Nadeln von Eisen oder Stahl wirkt, aber daſs schon der geringste Grad von magnetischer Polarisation wahrnehmbare Wirkungen von Rotationsmagnetismus hervorbringe. Daraus ist es folglich klar, daſs der magnetische Zustand bei

*) Annales de Chimie et de Physique, XXXIX. 232.

dem rotirenden Körper eine Folge von einem in seiner Nähe befindlichen magnetisch-polarischen Körper ist. Haldat fand, dafs, als eine Stahlscheibe unter einem Magneten zum Rotiren gebracht wurde, nur geringe oder gar keine Spuren von Rotationsmagnetismus entstanden, und als die Rotation einen gewissen Grad von Geschwindigkeit erlangt hatte, jede Spur davon verschwunden war, und die Magnetnadel ganz unbewegt hängen blieb. Haldat versuchte ferner die rotirende Kupferscheibe in alle mögliche Stellungen gegen den Horizont zu stellen. Die Wirkung derselben auf die Magnetnadel war dieselbe, wenn die relative Stellung der Nadel und Scheibe dieselbe war.

Magnetischer Zustand der Erde.

Hansteen hat von mehreren Beobachtern genauere Bestimmungen der Inclination der Magnetnadel auf vielen Stellen der nördlichen Erdhälfte gesammelt, zu denen Poggendorff eine Berechnung der Intensität hinzugefügt hat, die sich auf vergleichende Beobachtungen in Königsberg gründet*). — Ein Theil von diesen ist von Hansteen selbst, und ein anderer Theil von andern Personen auf seine Veranlassung angestellt worden. Zum Theil ist von ihnen schon im Jahresb. 1827, pag. 46., die Rede gewesen. Wiewohl das Haupt-Interesse dieser Beobachtungen in der Zusammenstellung von einem grofsen Theil der Erdoberfläche liegt, so mufs ich mich doch hier mit blofsem Hinweisen begnügen, und will nur einige Beobachtungen anführen, die auf interessanteren Punkten der scandinavischen Halbinsel angestellt sind.

*) A. a. O. XIV. pag. 378.

| Namen. | Breite. | Länge, östl. von Ferrö. | Neigung. | Intensität. |
|---|---|---|---|---|
| Stockholm. | 59°,20 | 35°,44 | 72° 8',3 | 1,3921 |
| Carlstad. | 59 ,23 | 31 ,16 | 72 33,4 | 1,3777 |
| Christiania. | 59 ,55 | 28 ,24 | 72 26,4 | 1,4305 |
| Sundswall. | 59 ,57 | 35 | 73 23,4 | 1,4246 |
| Magnor. | 59 ,57 | 30 ,2 | 73 58,1 | 1,4198 |
| Röraas *). | 62 ,34 | 29 ,15 | 74 41,7 | 1,4401 |
| Trondhiem. | 63 ,26 | 28 ,5 | 74 41,7 | 1,4302 |
| Umeå. | 63 ,49 | 37 ,52 | 74 4,0 | 1,4126 |
| Piteå. | 65 ,19 | 39 ,9 | 74 9,0 | 1,4480 |
| Haparanda. | 65 ,50 | 41 ,55 | 75 12,7 | 1,4447 |
| Vardöe. | 70 ,23 | 48 ,47 | 76 55,3 | 1,4706 |
| Hammerfest. | 70 ,40 | 41 ,26 | 76 58,9 | 1,4612 |

Die Stellung der Magnetnadel für 1828.

Arago**) gibt an, dafs den 7. August 1828 die Declination der Magnetnadel auf dem Observatorium zu Paris 22° 5' 57" westlich, und somit 26' 23" geringer als 1827 war. Die Inclinations-Veränderung war zu gering, um bestimmt werden zu können.

*Wärme.* Abstofsung zwischen erwärmten festen Körpern.

Ich habe im Jahresbericht 1827, p. 60., angezeigt, dafs einige von Fresnel angestellte Versuche zu zeigen schienen, dafs feste Körper, wenn sie erwärmt werden, einander sichtbar abstofsen; ein Resultat, das um so weniger unerwartet war, als es die Haupteigenschaft der Wärme zu sein scheint, den kleinsten Theilen der Materie eine, mit der Temperatur zunehmende abstofsende Kraft mitzutheilen. Dies letztere kann indefs wahr sein, ohne dafs darum die von Fresnel beobachteten

*) In einer Grube, 13 Klafter unter der Oberfläche, war die Zeit für 300 Schwingungen = 856",21, während sie zu Tage = 863",29 war.

**) Annuaire pour l'an 1829 du Bureau des Longitudes, pag. 234.

Erscheinungen der Abstoſsung von derselben Ursache herrühren. Dies sah Fresnel ein und versprach eine ausführlichere Untersuchung des Gegenstandes, von welcher ein zu früher Tod zum fühlbaren Verlust für die Wissenschaften ihn kurz darauf denselben entzog. Ich habe im Jahresbericht des vorigen Jahres die Resultate einiger weniger klaren Versuche über denselben Gegenstand von einem gewissen Saigey nicht aufgenommen; diese scheinen jedoch eine vortreffliche Arbeit von Pouillet veranlaſst zu haben, die den Gegenstand vollständig auszumitteln bezweckten. Durch diese Versuche ist es ausgemacht, daſs die Erscheinung, die eigentlich im abgeschlossenen Raum statt findet, von dem Luftstrom herrührt, den die Erwärmung verursacht, indem sie eine Circulation in dem eingeschlossenen Raum verursacht, wodurch eine Attraction unter den erwärmten Punkten und eine Repulsion über denselben zu entstehen scheint. Pouillet bediente sich eines feinen Strohhalms, der an einem Haar hing, dessen Elasticität hinreichend war, um den Halm in einer gewissen Stellung zu halten; er wurde in einer Glasglocke über einer Luftpumpe aufgehängt, und die Luft ausgepumpt. Man kömmt, wie gewöhnlich, nicht weiter, als daſs der Raum in der Glocke noch so viel Luft enthält, als nöthig ist, um das Quecksilber im Barometer um zwei Millimeter zu erhöhen, d. i. noch etwa $\frac{1}{400}$ von der Luft, die von Anfang darin eingeschlossen war. Ein Wachslicht auf 2 Fuſs Abstand verursachte eine Abweichung des Strohhalms von seiner ersten Stellung; hauchte man auf die Glocke, so geschah dies noch mehr, aber

*) Journal de Pharmacie XIV. 150.

es war bald eine Anziehung, wenn der Strohhalm tief unten hing, und bald eine Abstofsung, wenn er hoch herauf hing; und wenn ein Strohhalm in den obern Theil der Glocke und einer in den untern gehängt, und eine Stelle der Glocke zwischen ihnen erwärmt wurde, so wurde der obere abgestofsen und der untere angezogen, d. i. sie wurden zu einer Art Windfahne für den in der Glocke erregten Strom von verdünnter Luft.

Untersuchung über den sogenannten Leidenfrost-schen Versuch.

Im Jahresbericht 1827 habe ich die Versuche angeführt, die zur Erklärung der zuerst von Leidenfrost bemerkten Erscheinung angestellt wurden, dafs nämlich ein Wassertropfen auf einem stark erhitzten Metall die Form einer Kugel annimmt, rotirt und langsamer verdunstet, als wenn er ausgebreitet auf dem weniger heifsen Metall nur eine Temperatur von + 100° bekommt. Eben so habe ich im Jahresb. 1829, pag. 60., die von Perkins beobachtete Erscheinung erwähnt, die aufser allem Zweifel zu setzen scheint, dafs die Ursache dieser Erscheinung auf einer, durch Erhöhung der Temperatur verursachten Repulsion zwischen dem Metall und den Tropfen beruhe. Dieses Factum ist wiederum der Gegenstand einer Untersuchung von Muncke*) gewesen. Er fand dabei, dafs kein mit dem Auge wahrnehmbarer Abstand zwischen dem Tropfen und dem Metall entdeckt werden kann, und dafs, wenn man ein Loch durch eine blanke Silberscheibe bohrt, sie glühend macht, und einen Wassertropfen darauf fallen läfst, deutlich gröfsere oder kleinere Theile des Tropfens durch diese Oeffnung gehen, je gröfser dieselbe wird, aber auch wenn der Durchmes-

*) Poggendorff's Annalen XII. 235.

ser noch lange nicht $\frac{1}{8}$ Zoll beträgt, und sogar, wenn das Loch nur $\frac{1}{15}$ Zoll im Durchmesser hat. Als der Versuch mit einer etwas vertieften Eisenplatte von 11 Linien Dicke gemacht wurde, durch welche in der Mitte der Vertiefung ein Loch von 0,8 Linien Durchmesser gebohrt war, so konnte man, als die Platte weifsglühend war, Wassertropfen durch dieses Loch fallen lassen, wiewohl man bei einem auf der Platte schon rotirenden Tropfen nicht deutlich bemerken konnte, ob derselbe bei seiner rotirenden Bewegung über die Oeffnung hin einen Theil seiner Masse abgab. — Bei diesem Versuche bedeckte sich die Eisenplatte durch die hohe Temperatur mit einer Lage von Eisenoxyd-Oxydul, und wenn man nun einen Wassertropfen darauf fallen liefs, so breitete sich derselbe sogleich über die Oberfläche aus und verdunstete. — Muncke bemerkt, dafs dieses Resultat nicht günstig für die Wahrscheinlichkeit der Angabe von Perkins sei. Man könnte dabei erinnern, dafs in dem Generator von Perkins das Wasser die Temperatur des Metalls angenommen hat, und dafs durch die gegenseitige gesteigerte Repulsion beider, Wirkungen eintreten könnten, die nicht statt finden, wenn die Temperatur des Metalls hoch, die des Wassers aber nur + 100° ist. Doch kann man sich mit Recht wundern, dafs eine Thatsache von so unerwarteter Art, wie die von Perkins angegebene, die in physikalischer Hinsicht so höchst interessant ist, nun bald anderthalb Jahr unwiederholt geblieben, und weder bestätigt noch widerlegt worden ist. — Muncke glaubt, die wahrscheinlichste Erklärung des Leidenfrost'schen Versuchs sei die, dafs die Anziehungskraft zwischen den Theilen des heifsen Me-

talls und der Flüssigkeit aufhöre, weshalb das Wasser abläuft und so nahe die Kugelform annimmt, als es das Gewicht der Masse zuläfst. Dafs dabei ein solches Verhalten eintreffe, kann gewifs nicht bezweifelt werden; aber dabei mufs auch eine wirksame Abstofsung zwischen dem Wasser und dem Metall statt finden, indem sonst die von Libri angegebene und hierher gehörende Thatsache nicht eintreffen könnte, die jeder leicht bestätigt finden kann, dafs nämlich ein Wassertropfen an einem Metalldraht, der in der Nähe des Tropfens erhitzt wird, sich von der erwärmten Stelle entfernt, sogar wenn der Drath gegen dieselbe geneigt ist; was nicht nur mit Wasser und nässenden Flüssigkeiten, sondern auch mit durchaus nicht flüchtigen, z. B. mit Talg, Wachs, geschmolznem Borax u. dergl. statt findet.

Neue Theorie für die Ursache der Gasform.

Prevost*) hat versucht, eine neue Theorie für die Ursache der Gasform aufzustellen, welche Ursache de la Place früher in einer so schönen und wahrscheinlichen Auseinandersetzung des inneren Verhältnisses der Gasform dargelegt hat. (Jahresb. 1823, pag. 28., und 1824, pag. 52.). Die neue Theorie hat in der Kürze folgende Basis: die Wärme ist ein Körper, der Widerstand leisten kann, und die Bewegung der strahlenden Wärme bringt in Folge hiervon einen Stofs hervor. Die Molecüle der Gase sind mit Wärme verbunden, die diese unaufhörlich gegen einander strahlen, und dabei eben so viel absorbiren, als sie selbst ausstrahlen; und durch die Percussion des Ausstrahlenden, welche zwischen zwei zunächst an einander liegenden Molecülen den Abstand verlän-

*) Annales de Chemie et de Physique XXXVIII. 41.

gernd wirkt, entsteht die Gasform. Es ist klar, sagt Prevost, dafs, wenn das Gas von aufsen her zusammengedrückt, und der Abstand auf diese Weise verringert wird, die Percussion in demselben Verhältnifs vermehrt wird; denn die Gasmolecüle stofsen von einander um so viel mehr Wärmemolecüle fort, je näher sie an einander geprefst werden, was folglich mit dem Mariottischen Gesetz übereinstimmend ist. Man mufs zugestehen, dafs in dem Geiste dieser Theorie die Wärme viel Quantitas motus haben mufs, wenn die atmosphärische Luft unter 1000 Atmosphären Druck sich nicht zu einem Liquidum oder festen Körper zusammenpressen läfst. Man kann wohl auch fragen, welchen Gewinn hat die Wissenschaft von Theorien der Art?

Ungleiche Wärmeentwickelung durch Verbrennung verschiedener einfacher Körper.

Ich habe im Jahresb. 1826, pag. 45., Welter's Berechnung über die verschiedene Menge von Wärme angeführt, die verschiedene Körper, wenn sie sich mit ein und demselben Gewicht Sauerstoff vereinigen, entwickeln, woraus er den Schlufs zog, dafs diese Wärme-Quantitäten von gleichen Atomgewichten Kohle und Wasserstoff gleich wären, und von Phosphor doppelt so grofs. Neuerlich hat Despretz *) eine Untersuchung über denselben Gegenstand angestellt und gefunden, dafs wenn der Sauerstoff, der durch Verbrennung verzehrt wird, als 1,0 angenommen wird, die Wärme, die von Wasserstoff entwickelt wird, 2578, von Kohle 2967, und die von Eisen 5325 ist. Phosphor, Zink und Zinn entwickeln ungefähr eben so viel Wärme, wie Eisen. Diese Zahlen stehen zu einander nicht in einem solchen mul-

*) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 180.

multiplen Verhältniſs, wie es Welter angegeben hat. Despretz beabsichtigt, seine Versuche noch auf mehrere andere Körper auszudehnen. Es ist klar, daſs wenn man hier von Welter's Idee ausgeht, alle solche Verbrennungen, wobei zwei Oxydationsgrade auf einmal gebildet werden, so wie dies immer mit Eisen und oft mit Kohle der Fall ist, nicht eher mit in die Berechnung eingehen können, als bis man die Quantität Wärme kennt, die bei der Bildung von jeder der beiden Oxydationsstufen für sich entwickelt wird.

Despretz hat ferner*) gezeigt, daſs die Menge von Wärme, die durch die Verbrennung der Kohle entwickelt wird, gleich groſs ist, das Sauerstoffgas mag nun mehr oder weniger comprimirt sein, wenn nur das gebildete Kohlensäuregas dieselbe Pression hat.

Verschiedene Ausdehnung des Wassers durch die Wärme, je nachdem es salzhaltig ist oder nicht.

Es ist eine bekannte Thatsache, daſs Wasser, welches von 0° bis 10° erwärmt, oder in umgekehrter Ordnung abgekühlt wird, seine gröſste Dichtigkeit bei +4°1, hat, und auf beiden Seiten darüber hinaus sich wieder ausdehnt, so daſs es ungefähr bei +9 dasselbe Volumen, wie bei 0° hat. Erman d. j.**) hat durch eine sehr ausführliche und vortreffliche Untersuchung gezeigt, daſs dies nur bei reinem Wasser statt findet, daſs ein Kochsalzgehalt darin die Temperatur, bei der dieses Maximum eintrifft, herabsenkt, bis daſs es beim Gefrierpunkt der Lösung unter den 0 Punkt des Thermometers fällt. Eine Auflösung von Kochsalz in Wasser von 1,010 spec. Gew., hat dieses Maximum der Dichtigkeit bei 1°,9, bei einem spec.

*) A. a. O. pag. 182.

**) Poggendorff's Annalen XII. 463.

Gew. von 1,020 fällt dasselbe bei —1°,56, wobei die Flüssigkeit zu gefrieren anfängt, und bei einem spec. Gewicht von 1,027 findet man kein solches Maximum der Dichtigkeit, sondern, nachdem das Eis sich zu bilden angefangen, fährt der Rest bei fortgesetzter Abkühlung fort, an Dichtigkeit zuzunehmen.

Berechnungsart der durch Wärme vermehrten Expansivkraft der Wasserdämpfe.

August *) hat eine Formel zur Berechnung der durch Temperatur-Erhöhung vermehrten Expansivkraft der Wasserdämpfe angegeben, die mit den besten Versuchen, die wir über diesen Gegenstand haben, vortrefflich übereinstimmt. Dieser Gegenstand ist indessen von der Natur, dafs er sich hier nicht in der Kürze deutlich darstellen läfst, wefshalb ich auf seine Abhandlung selbst verweisen mufs.

Wärme im planetaren Spatium.

Es ist bekannt, dafs Fourier in seinen, an Resultaten so reichen Forschungen über die Wärme fand, dafs die Temperatur im Weltraum —50° sei, und dafs die Erde fast bis zu der Abkühlung gelangt ist, unter welche sie nicht kommen kann. Svanberg ist bei einer Arbeit, die einen andern Gegenstand zum Zweck hatte, auf anderm Wege ganz zu demselben Resultate gekommen, und ich glaube nicht besser thun zu können, als mit seinen eignen Worten seine mir gütigst im Briefe zugesendete Mittheilung darüber anzuführen, mit seiner Bemerkung, dafs er mit einer ausführlichen Arbeit über atmosphärische Refractionen beschäftigt sei:

„In der angefangenen Abhandlung, sagt er, habe ich mir eine vollständige Untersuchung des Problems von den atmosphärischen Refractionen,

---

*) A. a. O. XIII. 122.

so wie der, bis jetzt für die Bestimmung derselben gegebenen Hypothesen vorgenommen, welche man alle, mehr oder weniger, nur als willkührliche mathematische Suppositionen, von keiner strengeren Betrachtung der hierbei zu Grunde liegenden physischen Angaben ausgehend, und folglich ohne deutlichen Zusammenhang mit der wirklichen Beschaffenheit der Atmosphäre, betrachten kann. Nachdem ich die Untersuchung über diese Hypothesen, von denen eine und die andere für astronomischen Behuf ziemlich genügt, beendet habe, nehme ich mir die eigentlich physische Behandlung des Gegenstandes vor. Hierbei zeigt sich hauptsächlich die Schwierigkeit, für jede an der Erdoberfläche beobachtete Temperatur das Gesetz für die Vertheilung der Wärme in der Atmosphäre, unter dem supponirten Zustand eines vollkommenen Gleichgewichts, bestimmen zu können; so wie die Geschwindigkeit der Abnahme derselben, wenn man sich immer mehr und mehr über der Oberfläche des Meeres erhebt."

„Bei dieser Untersuchung, so wie bei jedem Versuch, eine gröfsere oder geringere Mannigfaltigkeit von Naturphänomenen unter bestimmte mathematische Formeln zu subsummiren, kommt immer der bekümmernde Umstand vor, dafs eine unendliche Anzahl von verschiedenen Functionsformen immer ausreicht, jede endliche Anzahl von Beobachtungen zu repräsentiren; und dafs man nur aus der Uebereinstimmung der Beobachtungen mit einer angenommenen Functionsform, die nicht zur Bestimmung der Constanten dieser Form gebraucht worden ist, so wie aus der Anzahl der Beobachtungen und dem Felde, womit diese aufserhalb der Grenzen derer liegen, die in der ge-

nannten Absicht betrachtet worden sind, über die wirkliche Gültigkeit der vorgeschlagenen Form urtheilen kann. Die Folge hiervon ist, daſs keine allgemeine Regel für ein directes Verfahren bei dergleichen Untersuchungen jemals vorgeschrieben werden kann, und daſs man es bei der Arbeit selbst niemals vermeiden kann, mit einer Hypothese den Anfang zu machen, welche erst nachher der Kritik der Beobachtungen unterworfen werden muſs. Indeſs muſs man sich nicht vorstellen, daſs die Entwerfung einer solchen Hypothese ganz vom Zufall abhänge, im Gegentheil setzt dieselbe immer die vertrauteste Bekanntschaft mit mathematischen Functionen in deren weitesten Umfange voraus, wenn dieselbe nicht nothwendig zu einem ewigen Irren in einer undurchdringlichen Finsterniſs werden soll; man muſs nur die Regel beachten, immer damit anzufangen, solche Functionen zu versuchen, die in jeder Hinsicht durch die geringste Anzahl von willkührlichen Constanten bestimmt werden."

„Geleitet von diesen Betrachtungen und der so vielfältig gegebenen Verwandtschaft zwischen Licht und Wärme, die vor allem sichtbar ist bei der von allen Systemen anerkannten Eigenschaft des Sonnenlichts in undurchsichtigen und weniger vollkommen durchsichtigen Körpern, Wärme zu erregen, habe ich damit angefangen, zu supponiren, daſs der Planeten-Raum (de planetära rymderne) (da er vollkommene Durchsichtigkeit besitzt) niemals irgend eine Temperaturveränderung erleide, sei es durch Licht oder strahlende Wärme, und daſs somit die Capacität für eine Temperaturerhöhung über die, welche in den ätherischen Regionen herrscht, nicht früher als mit den Atmo-

sphären der Planeten selbst anfängt. Ferner, daſs die Geschwindigkeit der Temperaturveränderung bei einer unendlichen Höhe über der Erdoberfläche immer proportional ist der Geschwindigkeit der entsprechenden Veränderung der Capacität der Atmosphäre, das Licht zu absorbiren. Auf diese Weise habe ich die Temperatur der Atmosphäre erhalten (ausgedrückt in einer Function einer unbestimmten Höhe über der Erdoberfläche), so daſs sie nur zwei willkührliche Constanten enthält, von denen die eine zugleich eine Function der Zeit ist, und immer durch unmittelbare Beobachtung der für den Augenblick an der Oberfläche der Erde gegebenen Temperatur bestimmt wird; die andere gerade in Beziehung der Zeit constant ist, nämlich die Temperatur des Planetenraums."

„Die numerische Bestimmung derselben setzt zuverlässige Temperatur-Beobachtungen für isolirte Punkte bis zu einer bedeutenden Höhe über der Erdoberfläche voraus, zu denen leider so wenig Zugang ist, daſs in der Arbeit selbst für jetzt nur eine in Anspruch genommen werden kann, die nämlich von Gay-Lussac bei seiner aëronautischen Expedition. Es wäre zu wünschen, daſs diese Beobachtung wiederholt würde, am besten in der Nähe des Aequators, wo die Oscillationen um den mittleren Zustand der Atmosphäre unbedeutend, und folglich schädliche Einflüsse von zufälligen Umständen weniger zu befürchten sind. Indeſs habe ich von dieser für den Planetenraum eine Temperatur von —49°85 erhalten, was nur um einen siebentel Grad von dem Resultat verschieden ist, das Fourier aus den Gesetzen für die strahlende Wärme des festen Erdkörpers erhielt, dessen Temperatur er als zu seinem asympto-

tischen Zustand von absoluter Unveränderlichkeit im Ganzen gekommen annahm. Ohne auf die Identität von Licht und Wärme, oder auf die Zuverlässigkeit unserer photometrischen Kenntnisse mich zu verlassen, habe ich doch geglaubt, daſs es nicht ohne Interesse sein würde, nachzusehen, welches Resultat in Beziehung hierauf aus Lambert's Angabe der Absorption heraus kommen möchte, die für ein Licht statt findet, das vom Zenith die ganze Atmosphäre durchlaufen hat, unter der Voraussetzung berechnet, daſs das Differential der Temperaturzunahme immer dem davon absorbirten Licht proportional sei. Dabei habe ich für die oftgenannte Temperatur —50°35 erhalten, und ich bekenne, daſs ich durch eine so bemerkliche Uebereinstimmung zwischen diesen beiden Resultaten und dem von Fourier, aus durchaus verschiedenen Grundlagen hergeleitet, auf das Angenehmste überrascht gewesen, und dadurch noch mehr zu glauben veranlaſst worden bin, daſs die von mir gegebene Function für die Temperatur wenigstens ernstlich in gehörige Erwägung genommen zu werden verdiene. Unmittelbare Resultate aus derselben sind, daſs die Temperatur mit einer immer abnehmenden Geschwindigkeit abnimmt, wenn man sich immer höher und höher in der Atmosphäre erhebt, und daſs bei einer gegebenen Höhe diese Geschwindigkeit gröſser ist für eine höhere Temperatur an der Erdoberfläche."

„Ohne irgend eine Untersuchung der Formeln für Höhenbestimmungen durch Barometerbeobachtungen zu beabsichtigen, habe ich gleichwohl bei Anwendung derselben für Gay-Lussac's Beobachtung gezeigt, daſs der Einfluſs derselben bei der Bestimmung so auſserordentlicher Höhen, als

die seines Ballons, merkbar werden kann, ohne dafs man defshalb bei geringeren oder gewöhnlichen Höhen irgend Rücksicht darauf zu nehmen braucht. Für mich ist diese Function wichtig, weil aus ihr nachher die Function für das Brechungsvermögen der Atmosphäre in allen Puncten der Trajectorie des Lichts hergeleitet wird, und ich habe vorläufig in grofser Ausführlichkeit die Formeln abgehandelt, die daraus für die definitive Bestimmung der Refractionen selbst entsteht, womit ich nun erst so weit gekommen bin, dafs ich mit der rein mathematischen Behandlung des in Frage stehenden Problems, so wie dasselbe nach der strengsten Discussion aller hierher gehörigen physikalischen Angaben ausfallen wird, anfangen kann.

Künstliche Kälte.

Recepte zu Kältemixturen sind gegeben worden: 1) von Walker*), der angibt, dafs gleiche Theile Salmiak und Salpeter mit Vortheil zur Bereitung von Eiscrêmen angewandt, und das Salz jedesmal durch Eintrocknen wieder für denselben Endzweck anwendbar erhalten werden kann; fügt man noch Glaubersalz hinzu, so wird die Abkühlung bedeutend vermehrt, dann aber kann das angewandte Salz nicht zum erneuten Gebrauch wieder erhalten werden. Man nimmt 4½ Unzen Glaubersalz in reinen und trocknen Krystallen, reibt sie zu Pulver und bringt sie in das Gefäfs, worin die Kältemischung gemacht werden soll; hierzu fügt man 6 Unzen von einem feingeriebenen Gemenge von gleichen Theilen Salmiak und Salpeter, und setzt dann, unter schnellem Umrühren mit dem Salz, 10 Unzen Wasser zu. Je feiner das Salzpulver war, um so schneller wird es aufgelöst,

*) Philosophical Magazin N. S. III. 401. IV. 11.

und um so gröſser wird die Kälte. Gewöhnlich sinkt die Temperatur von + 10° zu — 18°5. — 2) Bischof*) hat das Vermögen des Glaubersalzes, mit verdünnter Schwefelsäure Kälte zu erregen, untersucht, und gefunden, daſs das beste Verhältniſs zur Mischung derselben 5 Th. Schwefelsäure, $3\frac{1}{3}$ Th. Wasser und 10,4 Th. fein geriebenes krystallisirtes Glaubersalz sei, wobei die Temperatur der Mischung von + 12° zu — 25° erniedrigt wird.

Eisbildung in Ostindien.

Die künstliche Eisgewinnung in Ostindien wird gewöhnlich so beschrieben, daſs Wasser in porösen irdenen Gefäſsen über Nacht hingestellt werde, und daſs diese Eisbildung durch Verdunstung an der porösen Oberfläche des Gefäſses vor sich gehe. Scott**), welcher darüber an Ort und Stelle Erfahrung sammeln konnte, hat die Unrichtigkeit dieser Meinung gezeigt. Man wendet wohl poröse Gefäſse an, aber das Wasser gefriert stärker in glasirten. Die Gefäſse werden in Gruben auf eine Lage von Stroh gestellt. Sie stehen tiefer als das Niveau der Erde, damit die kalte Luft, die sich um dieselben bildet, da stehen bleibt, und sie stehen auf Stroh, um nicht von der Erde erwärmt zu werden. Das Wasser friert nun, wenn die Lufttemperatur unter + 5° herabgeht, und wenn der Himmel durchaus klar ist. Die Radiation ist die einzige Ursache des Frierens, und ein Hinderniſs in derselben hindert das Frieren bis zu dem Grade, daſs wenn man eine Schnur über das irdene Gefäſs spannt, das Wasser unter der Schnur ungefroren bleibt, wiewohl es auf beiden Seiten derselben friert.

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. I. 370.

**) A. a. O. pag. 372.

Thermometer.

Durch Dulong's und Petit's Versuche weiſs man, daſs das Quecksilber-Thermometer zwischen $-25°$ und $+100°$ die richtige Temperatur anzeigt, daſs es aber darüber hinaus sich etwas mehr ausdehnt, als proportional mit dem Wärmezuschuſs ist, so daſs dasselbe bei $+150°$ um 1°3 zu viel angiebt, was allmälig so zunimmt, daſs es bei $+360°$ um 10°0 zu viel zeigt. Aus den Versuchen, welche Dulong und Petit für die Zwischengrade zwischen 100° und 350° angestellt haben, hat August*) eine Correctionsformel berechnet, die jedoch nicht absolut genau ist, sondern über $+300°$ eine Abweichung gibt, die 0,582 von einem Grad auf 60° beträgt, was vermuthlich von der zunehmenden Unregelmäſsigkeit in der Ausdehnung des Metalls in der Nähe seines Kochpunktes herrührt. Diese Formel ist für das Centesimal-Thermometer

$$\omega = q - \tfrac{1}{4}\tau\ (0{,}09 + 0{,}00028\ \tau)$$

worin $\omega$ die wirklichen Thermometergrade, $q$ die Grade des Quecksilber-Thermometers, und $\tau$ die Anzahl der Grade über $+100$ bedeutet (so daſs $\tau = q - 100$). Wenn die Berechnung nach Reaumürschen Graden geschieht, so ändert sich im letzten Gliede 0,00028 in 0,00035.

Instrument zur Messung des Wärmeleitungsvermögens bei dünnen Körpern.

Fourier**) hat ein Instrument erdacht, um das Leitungsvermögen für die Wärme bei dünnen Körpern, wie Häuten, Fellen, Tüchern, Geweben u. dergl., zu messen. Dieses Instrument läſst sich wohl nicht ohne Figur beschreiben, aber das Princip, worauf es beruht, läſst sich wohl leicht ohne dieselbe verstehen. Man stelle sich vor, man habe in einem Zimmer, mit gleichmäſsig vertheilter Tem-

*) Poggendorff's Annalen XIII. 119.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 291.

peratur von + 15°, auf einer Marmorscheibe von der Temperatur des Zimmers ein Gefäfs mit Quecksilber gestellt, das einen ganz ebenen Boden und eine Temperatur von + 40° hat, und habe darin ein Thermometer gesenkt. Das Gefäfs erkaltet allmälig durch die Ableitung der Luft und der Marmorscheibe, aber besonders durch die letztgenannte. Legt man statt dessen ein Stück Leinwand, Tuch oder dergl. zwischen den Boden des Gefäfses und die Marmorscheibe, so erkaltet dasselbe bedeutend langsamer, und das Fallen des Thermometers in einer gegebenen Zeit ist ein vergleichbares Maafs für verschiedene dazwischen gelegte dünne Körper. Fourier hat als Quecksilbergefäfs eine kleine konische Dose von unverzinntem Eisenblech angewandt, aus welcher der Boden herausgenommen und durch eine darauf gebundene Haut ersetzt wurde, die, wenn die Dose auf den Körper, den man messen will, gestellt wird, den Unebenheiten desselben nachgibt. Er hat auch noch ein anderes Instrument, bei dem man sich statt des Quecksilber-Thermometers eines Luft-Thermometers bedient. Dieses gibt noch genauere Resultate, ist aber bedeutend complicirter. Die Principien der mathematischen Berechnung des wirklichen Unterschieds im Leitungsvermögen aus den Angaben des Instruments, folgen der Beschreibung desselben.

Wärmeleitung vom Holz.

De la Rive und de Candolle*) haben mehrere Versuche über das Wärmeleitungsvermögen verschiedener Holzsorten, und über die verschiedene Leichtigkeit, mit der sich die Wärme längs der Saftringe, oder senkrecht darauf fortpflanzt,

*) Poggendorff's Annalen XIV. 590.

angestellt. Sie haben dabei gefunden, daſs längs der Saftringe die Wärme besser geleitet wird, als queer gegen dieselben. Von den verschiedenen Holzsorten sind die weichen am wenigsten, und die dichteren mehr wärmeleitend. Sie untersuchten in der Hinsicht Kork-, Pappel-, Fichten-, Eichen- und Wallnuſsholz, und sie fanden, daſs die wärmeleitende Kraft derselben in der Ordnung zunimmt, als sie hier aufgezählt sind.

Prinsep*) hat ein neues Pyrometer erfunden, dessen Resultate zuverlässig zu werden versprechen. Das Princip, welches ihm zu Grunde liegt, besteht in der Anwendung von Metallmischungen von ungleicher Schmelzbarkeit. Zu diesen wählt er Silber, Gold und Platin, theils rein, theils in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt. Man hat ein Gefäſs, eine Art Tiegel, der eine Menge ganz kleiner Kapellen enthält; in jede wird ein Stück der verschiedenen Metallmischungen, so groſs wie ein Nadelknopf, aber etwas mit einem Hammer abgeplattet, gelegt. Während der Erhitzung schmilzt eine gewisse Anzahl derselben zur Kugel, und das letzte, das geschmolzen ist, zeigt, daſs zwischen ihm und dem nächsten Ungeschmolzenen die Temperatur im Ofen lag. Das Princip scheint ganz gut gewählt und leicht anwendbar. Die Bestimmung der Temperaturen, bei welcher verschiedene Metallmischungen schmelzen, so daſs dieselben mit dem Quecksilber-Thermometer vergleichbar sind, ist dagegen eine schwere Arbeit, und es möchte lange dauern, ehe man darüber in Richtigkeit sein wird. Prinsep nimmt den Abstand zwischen der Schmelzhitze des Goldes und

Pyrometer.

*) Philosophical Magazin N. S. III. 129.

Silbers zu 10 Pyrometergraden an, und bestimmt diese durch Zulagen von 0,1 Gold zu 1,0 Silber für jeden solchen Grad. Den Abstand zwischen Gold und Platin nennt er 100° und legt zu 1,0 Gold 0,01 Platin für jeden Pyrometergrad. Es ist klar, daſs diese Verhältnisse nicht gleichem Wärmezuschuſs entsprechen können, indem die Legirungen oft schwerer, oft leichter schmelzbar sind, als das Mittel der Schmelzbarkeit der darin enthaltenen Metalle ist.

*Meteorologische Instrumente.* Verbessertes Barometer.

Bunten*) hat eine ganz wichtige Verbesserung an Gay-Lussac's portativem Barometer gemacht. Diese besteht darin, daſs die Röhre am längern Schenkel des Barometers unten an irgend einer Stelle etwas erweitert, und von dem oberen Theil dieser Erweiterung mit einem trichterförmig hineingehenden Theil versehen ist, ungefähr so, wie die Figur zeigt. Wenn Luft durch den kürzeren Schenkel hineinkömmt, so kann diese nicht in der Röhre in die Höhe steigen, sondern sammelt sich bei *aa*.




August's Hygrometer.

Ich habe im Jahresber. 1827, pag. 72., von August's Hygrometer oder von ihm so genannten Psychrometer angeführt, wie wichtig es sei, daſs die Anwendbarkeit dieses Instruments durch genaue Versuche geprüft werde. Dies ist nun geschehen; August**) hat nicht nur selbst seine fortgesetzten Untersuchungen darüber mitgetheilt, sondern auch Bohnenberger***) hat durch genaue Versuche gezeigt, daſs der Ausschlag dieses

*) Journal de Chemie Medical IV. 238.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 137.

***) Naturwissenschaftliche Abhandlungen II. 163.

Instrumentes eben so zuverlässig, als der von Daniels Hygrometer sei.

*Allgemeine physikalische Verhältnisse.* Specifisches Gewicht.

Beudant*) hat eine Untersuchung über das specifische Gewicht mehrerer, im Mineralreiche krystallisirt vorkommender Körper, mit besonderer Rücksicht auf die Anwendung des specifischen Gewichts als distinctiven Charakters, angestellt. Aus dieser, besonders für die Mineralogie berechneten Untersuchung, ist das allgemeiner interessirende Resultat erhalten worden, dafs gröfsere krystallisirte Massen eines Körpers ein geringeres specifisches Gewicht haben, als kleinere Krystalle, und dafs, wenn diese gröfseren Krystalle zerstofsen werden, und ihr Pulver gewogen wird, man findet, dafs dieses das specifische Gewicht der kleineren Krystalle habe, woraus hervorgeht, dafs in den gröfseren sich Zwischenräume finden, die durch Pulverisirung geöffnet werden. Bei gewissen Arten von Krystallisationen kommen diese Zwischenräume mehr vor, als bei andern, und drathförmige oder strahlige Krystallmassen haben immer das geringste specifische Gewicht.

Zusammendrückbarkeit der Luft.

Bei den im vorigen Jahresb., pag. 65., angeführten Versuchen über die Zusammendrückung von Flüssigkeiten, hat Oersted**) den Einwand gemacht, dafs Colladon und Sturm die Zusammendrückbarkeit des Glases gröfser angenommen hätten, als sie wirklich sei. Dies hat er dadurch zu erweisen gesucht, dafs er statt des Glases Bleigefäfse anwendete, und die Volumveränderung derselben aus einem, von Tredgold angestellten, Streckungsversuch berechnete, bei welchem Ver-

*) Annales de Chimie et de Physique XXXVIII. 398.

**) A. a. O. pag. 326.

suche das Resultat ganz mit der Ansicht übereinstimmend ausfiel, dafs Colladon und Sturm die Compression des Glases unrichtig berechnet haben. Hierdurch ist eine Untersuchung über diesen Gegenstand von Poisson*) veranlafst worden, der zeigt, dafs Tredgold's Versuch nicht zur Berechnung angewendet werden kann, da dabei die Grenze der Elasticität des Bleies überschritten worden ist; und durch die mathematische Behandlung des Problems von der Compression einer Kugel, auf die von aufsen und innen ein Druck wirkt, hat er gezeigt, dafs Colladon und Sturm's Art der Berechnung gegründet sei.

Oersted hat dabei seine Versuche über die Zusammendrückung von Flüssigkeiten fortgesetzt (Jahresb. 1824, pag. 59.) und gibt als Resultate derselben an**):

1) Die Compressibilität der Flüssigkeiten ist bis zu 70 Atmosphären Druck proportional dem Druck. Darüber hinaus gingen die Versuche nicht.

2) Bis zu 48 Atmosphären Druck ist keine durch Zusammendrückung entwickelte Wärme im Wasser bemerkbar gewesen.

3) Die Compressibilität des Quecksilbers beträgt nicht viel mehr, als ein Milliontheil seines Volumens für jede Atmosphäre.

4) Die Compressibilität des Schwefelsäure-Aethers ist 3 mal so grofs, als die des Alkohols, doppelt so grofs, als die des Schwefelkohlenstoffs, und nur $1\frac{1}{3}$ mal so grofs, als die des Wassers.

5) Wasser, das Salze aufgelöst enthält, ist weniger compressibel, als reines Wasser. Bei 0°

*) A. a. O. pag. 330.

**) A. a O. XXXVII. 104.

ist reines Wasser etwa $\frac{1}{10}$ mehr zusammendrückbar, als Wasser von 10°. Bei höherer Temperatur ist die Compressibilität geringer, doch nimmt sie nicht in einem so grofsen Verhältnifs, als zwischen 0° und 10° ab *).

6) Die Compressibilität des Glases ist sehr gering, und viel kleiner, als die des Quecksilbers.

Oersted glaubt, dafs die Verschiedenheit zwischen seinen und Perkins Versuchen, der die Compressibilität des Wassers mehr als doppelt so grofs als Oersted fand, davon herrühre, dafs in Perkins Versuchen ein Stofs wirkte, dessen Gröfse nicht berechnet werden konnte.

Ueber Gleichgewicht und Bewegung elastischer Körper.

Poisson hat eine Abhandlung über das Gleichgewicht von Flüssigkeiten **), und eine andere über Gleichgewicht und Bewegung elastischer Körper mitgetheilt ***). Die erste Hälfte der letzt genannten Arbeit beschäftigt sich mit akustischen Fragen, wobei er einen ähnlichen Gegenstand berührt, wie ich bei Lagerhjelm's Versuchen über die Dehnbarkeit des Eisens im vorigen Jahresb., pag. 72. anführte. Die letzte enthält Speculationen über Molecularkraft und über den Ausdruck der daraus fliefsenden Kräfte. Schon im vorigen Jahresber., pag. 4., habe ich die vorläufig davon mitgetheilten Resultate angeführt, aber ich mufs hinsichtlich der Hauptsache selbst auf des berühmten Geometers Arbeit verweisen, aus der kein populärer Auszug möglich ist. — Mit gleicher Hinweisung erlaube ich mir eine Arbeit über denselben Gegenstand von Demoiselle Sophie Germain †) anzuzeigen.

*) Poggendorff's Annalen XII. 158.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 333.

***) A. a. O. XXXVII. 337.

†) A. a. O. XXXVIII. 123.

Ausdehnung der Dräthe beim Drathziehen.

Poisson hat schon im Laufe des Jahres 1827 einen Versuch von Cagniard de Latour berechnet, woraus sich ergibt, dafs die Dräthe beim Drathziehen mehr verlängert werden, als sie beim Durchgang durch das Loch der Scheibe comprimirt werden, was auch für gezogene Scheiben gilt*), für die jedoch der Beweis schwieriger durch Versuche zu führen war. W. Weber**) hat indefs durch einige ganz interessante akustische Versuche die Uebereinstimmung der Rechnung mit dem factischen Verhalten gezeigt.

Fall einer Linse auf einer geneigten Ebene.

In mehreren gelehrten Zeitschriften hat man von einer recht artigen Rotations-Erscheinung gesprochen, die entsteht, wenn man auf eine ebene Scheibe, z. B. ein Spiegelglas, eine convexe Linse oder auch ein Uhrglas legt, nachdem man einen Wassertropfen auf den Contactspunkt beider gebracht hat. Neigt man die Scheibe, so läuft das Uhrglas oder die Linse aufwärts, aber nicht gradlinig und schnell, sondern sie beginnt zu rotiren, und rotirt um so schneller, je mehr die Scheibe geneigt ist, so dafs man ihr auf diese Weise eine grofse Drehungsgeschwindigkeit geben kann. Man kann diese Rotation beliebig lange fortsetzen, wenn man nur, sobald der rotirende Körper an den Rand kommt, die Scheibe nach der andern Seite neigt. Ich habe den Versuch mit einem grofsen Glasknopf glücken gesehen, der mit einer planen Facette auf der Glasscheibe lag.

Rotations-Erscheinung.

Ein planer und horizontal gestellter Körper, der mit einer gewissen Schnelligkeit rotirt, stellt sich, wenn

*) A. a. O. XXXVI. 384.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 174.

wenn seine Bewegung einigermaſsen frei ist, vollkommen horizontal, so daſs seine Oberfläche, wenn sie polirt ist, als künstlicher Horizont benutzt werden kann, ohne daſs man, wenn er zugleich recht rund ist, sieht, daſs er in Bewegung ist. Troughton hat einen ähnlichen verfertigt, der zu den Beobachtungen auf der Nordpol-Expedition statt des Quecksilbers gebraucht werden sollte *).

Bewegung eines pulverisirten, mit Wasser übergossenen Körpers.

Schon früher hatte man gefunden, daſs man bei der Betrachtung organischer, in Wasser faulender Stoffe, vermittelst eines zusammengesetzten Microscops, kleine, runde, feste Theilchen unterscheiden könne, die sich losrissen, und mit einer Bewegung umhergeführt wurden, ganz wie es bei einem lebenden, mit freiwilliger Bewegung begabten Infusionsthierchen der Fall ist, und man neigte sich zu der Annahme, daſs es eine Art organischer Molecüle gäbe, aus denen die festen Theile eines lebenden Körpers zusammengesetzt wären. Eine Arbeit des englischen Botanikers Brown **) scheint das Vorhandensein dieser organischen Molecüle zu beweisen, nicht nur in Körpern, in denen man sie erwarten konnte, sondern auch in der ganzen unorganischen Natur, so daſs, wenn Brown's Beobachtung richtig ist, diese Bewegung eine der todten unorganischen Materie zugehörige Eigenschaft ist, deren Ursachen wir bis jetzt noch nicht verstehn. Die Erscheinung ist folgende: Man pulverisirt einen Körper, von welcher Beschaffenheit man will, eine trockene Pflanze, Glas, einen Stein, Kohle, ein sprödes Metall, z. B. Wismuth, Antimon oder Arsenik, und streut ein wenig von dem

*) A. a. O. XIV. 58.

**) A. a. O. XIV. 394.

feinen Pulver im Wasser, das man in den Focus eines Microscops stellt. Sobald das Pulver in's Wasser kommt, fängt seine Bewegung an, und die Theilchen desselben ahmen das Leben auf eine bewundernswürdige Art nach; dies dauert eine Zeitlang, hört aber dann auf, ohne wieder hervorgebracht werden zu können. Von Asbest und haarförmig krystallisirten Mineralien erhält man im Pulver oft kleine longitudinale Theilchen, die im Wasser mit einer wurmförmigen Bewegung umhergeführt werden, und sich bald nach der einen, bald nach der andern Seite hinwenden. Alle im Wasser löslichen Körper, so wie auch Harz, Oel und Metalle, die sich nicht pulvern lassen, geben diese Erscheinung nicht. Brown's Beobachtungen sind mit einem einfachen Microscop von $\frac{1}{32}$ Zoll Focalabstand gemacht. — Ich muſs erwähnen, daſs es mir bei Anwendung eines zusammengesetzten Microscops und des Pulvers einiger Mineralien nicht gelang, etwas zu sehen, was einer solchen Bewegung ähnlich war. Nur solche Theilchen, die auf der Oberfläche des Wassers zurückblieben, fuhren fort, sich zu bewegen, bis sie sich an den Kanten der Flüssigkeit gesammelt hatten, wie es gewöhnlich der Fall ist; aber wie fein ich auch mein Pulver im Feuersteinmörser rieb, so blieb Alles, das in das Wasser eindrang, ohne alle andere Bewegung, als die des Falles. — Brown hat nicht angegeben, daſs hierbei ein besonderer Handgriff zu beachten wäre.

Chemische Atome.

Fechner hat in einer Abhandlung über die Anwendung der Gravitationsgesetze auf die Atomlehre, Speculationen über diesen Gegenstand*) mit-

*) Kastner's Archiv. XV. 257.

getheilt, auf die ich diejenigen verweise, die sich für diese Art von Forschungen interessiren.

Die chemische Verwandtschaft ist Electricität im Vertheilungszustande.

Fechner hat ferner eine Schwierigkeit *) zu entfernen gesucht, die mit der Vorstellungsweise verbunden ist, dafs die electrischen Beziehungen der Körper und ihre chemischen Verwandtschaften dieselbe Kraft seien, welche Schwierigkeit darin besteht, dafs, wiewohl zwei Körper, kraft der in ihnen enthaltenen entgegengesetzten freien Electricitäten, einander anziehen, doch alle Anziehung von dem Augenblicke an aufhört, wo die Electricitäten einander neutralisirt haben, dahingegen in den chemisch verbundenen Körpern die Anziehung nachher viel gröfser, als vorher ist. Fechner löst dieses Räthsel durch die Annahme, dafs in dem Augenblick, wo zwei Körper sich verbinden, die Electricitäten sich trennten, der eine Körper positiv, der andere negativ würde, und gerade durch diesen entgegengesetzten Zustand die Körper vereinigt blieben. Das Feuer entsteht nach dieser Erklärung durch die Trennung der Electricitäten. — Wenn es sich um theoretische Schwierigkeiten handelt, so ist es viel besser, die Vorstellung von der Unzulänglichkeit der Theorie beizubehalten, als dieselbe durch Annahmen befestigen zu wollen, die nicht nur nicht bewiesen werden können, sondern von denen es sich fast beweisen läfst, dafs sie nicht richtig sind. Es ist bis jetzt noch nie geglückt, durch Trennung der Electricität erweislich Wärme hervorzubringen, wie kann man dieser also das Entstehen von Feuer zuschreiben? Dahingegen zeigt die alltägliche Erfahrung, dafs die gegenseitige Neutralisirung der Electrici-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. I. 27.

täten, der electrische Funke und der Blitz, Feuer in seiner reinsten Form sind. — Wollte man statt dessen annehmen, daſs, wenn zwei Körper sich vereinigen, und die +E des einen von der —E des andern unter Feuererscheinung neutralisirt wird, die Körper nach der Verbrennung durch des ersteren —E und des letzteren +E in Verbindung gehalten werden müssen *), so wäre das Endresultat dasselbe geblieben, ohne durch eine Annahme vorbereitet zu sein, von der ich wenigstens glaube, daſs sie nicht gut geheiſsen werden kann, und die auch keine wahrscheinliche Erklärung von der Aufhebung der Verwandtschaft durch die Entladung der electrischen Säule gibt. — So lange wir übrigens nicht erklären können, wie Feuer entsteht, wenn Wasserstoffsuperoxyd, Chlorstickstoff und Chromsäure zersetzt werden, und die Bestandtheile sich trennen, ohne neue Verbindungen einzugehen, so fehlt uns viel, um das Entstehen von Feuer bei chemischen Vereinigungen genügend erklären zu können.

Bei Anführung von Fechner's Abhandlung über diesen Gegenstand, hat Schweigger-Seidel die Aufmerksamkeit auf einen Umstand zu lenken gesucht, den er einen eben so scharfsinnigen Einwurf gegen die electrochemische Theorie nennt, der von Geiger gemacht worden. Dieser Einwurf ist: „Wärme und Licht entstehen durch die Electricitäten nur dann, wenn irgend ein Hinderniſs sich ihrer Vereinigung entgegenstellt, aber wo liegt wohl bei den chemischen Vereini-

*) Auf dieselbe Weise, wie der Conductor einer Electrisirmaschine seine freie positive Electricität, unter einer schwachen Feuererscheinung, dadurch erhält, daſs er die positive E. der Scheibe mit seiner negativen entladet.

gungen irgend ein Hindernifs für die Electricitäten, sich in's Gleichgewicht zu setzen?" — Dies ist kein Einwurf, es ist nur eine weniger klare Ansicht von dem Vorgang beim Enstehen des Feuers durch electrische Entladung. Wäre dies richtig, so müfste die stärkste Feuererscheinung durch das gröfste Hindernifs hervorgebracht werden, wenn sich die Electricität, z. B. durch ein Stück Glas, entladet. Es entsteht dagegen, wenn eine grofse Quantität von Electricität durch einen Leiter von geringem Volumen entladen wird, und es ist nicht das Hindernifs, welches die Temperaturerhöhung hervorbringt, sondern die Abwesenheit der Wärmeableitung. Man könnte sagen, dafs Geiger's Anführung eben so wenig die electrochemische Theorie unwahrscheinlich macht, als die von Fechner sie wahrscheinlicher macht, als früher.

Messung der chemischen Thätigkeit.

Babinet hat vorgeschlagen, die chemische Wirkung bei Operationen, wo sich ein Gas entwickelt, durch Einschliefsung in ein starkes gläsernes Gefäfs zu messen, das mit einer Röhre mit Quecksilber zum Messen des Drucks versehen ist*). Die Höhe der Quecksilbersäule, bei der die Entwickelung aufhört, zeigt dann die Kraft an, die der chemischen Verwandtschaft entgegenwirkt. Mit Recht hat ein englischer Uebersetzer dieser Abhandlung bemerkt, dafs, da die Gase sich zu tropfbaren Flüssigkeiten zusammendrücken lassen, man aus diesem Versuche nichts schliefsen könne; alles reducirt sich dabei auf das von Berthollet angegebene Verhalten, dafs der abgeschiedene Körper, wenn er nicht entfernt, d. i. niedergeschlagen oder verflüchtigt wird, dem Fortfahren der Action

*) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 183.

immer mehr entgegenwirkt, je gröſser die ausgeschiedene und zurückbleibende Masse wird. Daſs es nicht die Pression ist, welche die Verwandtschaft hindert, sieht man daraus, daſs, wenn bei der Zersetzung eines kohlensauren Salzes die Kohlensäure nicht entweichen kann, sie in Form eines dünnflüssigen Liquidums abgeschieden wird.

Endosmose und Exosmose.

Die Erscheinung, welche Dutrochet Endosmose und Exosmose nennt, ist im vorigen Jahresbericht, pag. 69—72., besprochen worden. Derselbe hat seine Versuche darüber fortgesetzt *), und diejenigen Flüssigkeiten und Häute, oder dünne poröse Körper zu ermitteln gesucht, die sich inactiv verhalten; mit einer, wie es scheint, überspannten Hoffnung über die Benutzung dieser Erscheinung zur Erklärung der Vorgänge im lebenden Körper, bleibt er bei seiner früher gefaſsten Meinung, daſs sie electrisch sei. Hinsichtlich seiner übrigen Folgerungen verweise ich auf die Abhandlung selbst.

*Metalloïde.* Phosphorwasserstoff.

H. Rose hat die Fortsetzung seiner, in mehreren Jahresberichten hinter einander angeführten Untersuchungen über die chemischen Verhältnisse des Phosphors und seiner Verbindungen mitgetheilt. Hier will ich seine Versuche über das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases zu Metallauflösungen anführen **). Es war allgemein angenommen, daſs die durch Phosphorwasserstoffgas in Metallauflösungen bewirkten Niederschläge, in Folge der Oxydation des Wasserstoffs, auf Kosten des Oxyds und der Verbindung des Metalles mit dem Phosphor entstehen. Rose hat gezeigt, daſs

*) A. a. O. XXXVII. 191.

**) Poggendorff's Annalen. XIV. 183.

dies nicht der Fall ist, und daſs das Phosphorwasserstoffgas die Auflösungen keiner andern Metalle, als solcher, die schon von Phosphor für sich gefällt werden, niederschlägt, indem sich sowohl Wasserstoff als Phosphor auf Kosten des Oxyds oxydiren. Die Auflösungen der edlen Metalle, z. B. des Goldes und Silbers, werden sehr leicht, Kupfer und Blei dagegen schwieriger niedergeschlagen. Dem Niederschlag mangelt sehr oft das Ansehen des reducirten Metalles, was besonders beim Silber der Fall ist, welches anfangs mit brauner Farbe niederfällt; man braucht den Niederschlag aber nur zu sammeln und zu trocknen, um zu finden, daſs er phosphorfreies Silber ist. Bei allen diesen Zersetzungen bleibt das mit dem Phosphorwasserstoffgase gemengte Wasserstoffgas unverändert und gasförmig zurück. — Eine Frage, die bei diesen Versuchen nicht vollständig beantwortet wurde, ist, ob zuletzt bei Verminderung des Metallsalzgehaltes in der Auflösung, die Zersetzung des Gases nur partiell wird und sich nur der Phosphor, unter Freiwerden von Wasserstoffgas, oxydirt. Bei einigen von Rose's Versuchen mit Silberauflösungen, wobei der Silbergehalt von dem durchströmenden Gase vollständig ausgefällt wurde, hatte sich $1\frac{1}{2}$ mal so viel Phosphor oxydirt, als das Silberoxyd oxydiren konnte, wenn sich der Wasserstoff ebenfalls auf dessen Kosten oxydirt hätte, und in fast allen Versuchen hatte sich mehr Phosphorsäure gebildet, als nach der Rechnung hätte geschehen sollen. Rose schreibt dies der Einwirkung der Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu. — Das nicht selbstentzündliche Gas, aus concentrirter unterphosphorichter Säure erhal-

ten, wurde von Silberauflösung fast gänzlich absorbirt.

Bei der Fällung eines Kupfersalzes fand Rose, daſs von dem selbstentzündlichen Gase die Auflösung nur langsam zersetzt wird, und daſs der entstandene schwarze Niederschlag reines Kupfer ist (bei der Arbeit über die Phosphormetalle werde ich hierauf zurückkommen). Die Quecksilberoxyd-Auflösungen verhalten sich auf eine eigenthümliche Weise; es scheint sich dabei das Phosphormetall mit einer Portion vom Salze zu vereinigen; Rose verspricht darüber noch eine ausführlichere Arbeit zu liefern.

*Kohlenstoff.* Diamant. Der Kunst, Diamanten hervorzubringen, hat man mit ähnlichem Eifer, wie der Goldmacherkunst, nachgestrebt. Im vorigen Jahre haben sich einige Nachrichten über angeblich geglückte Versuche der Art verbreitet, die in sofern einige Wahrscheinlichkeit für sich hatten, da sie von dem ausgezeichnetsten gelehrten Verein Europa's ausgegangen sind, ohne öffentlich widerlegt worden zu sein. Ein gewisser Gannal las am 3. Nov. 1828 in der Akademie der Wissenschaften zu Paris eine Abhandlung, worin er angab *), durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff mittelst Phosphors krystallisirten Kohlenstoff oder Diamanten erhalten zu haben. Sein Verfahren bestand darin, daſs er in 8 Unzen Schwefelkohlenstoff, der mit eben so viel Wasser bedeckt war, 8 Unzen Phosphor auflöste, stark umschüttelte und dann 3 Monate lang stehen lieſs, wo sich dann auf der Berührungsfläche zwischen Wasser und der Auflösung des Phosphors im Schwefelkohlenstoff ein krystallinisches Pulver ab-

*) Journal de Chimie medicale IV. 582.

schied, welches aus kleinen Diamantkrystallen bestanden haben soll.

Nachdem Gannal diese Versuche der Akademie vorgetragen hatte, machte bei der nächsten Zusammenkunft derselben Cagniard de Latour Ansprüche auf die Priorität der künstlichen Diamanterzeugung, indem er sich auf ein versiegeltes Paquet berief, welches er schon früher der Akademie eingereicht hatte, und im Bureau derselben aufbewahrt war *). Dasselbe enthielt verschiedene Proben von seinen Diamanten, deren Gewinnung er also vor Gannal entdeckt hatte. Zu den ersten Proben fügte er noch neue hinzu, und auf Veranlassung der Akademie wurden sie von Thénard und Dumas untersucht. Es fand sich, dafs

*) Die Akademie der Wissenschaften in Paris begünstigt einen grofsen Mifsbrauch in der Republik der Wissenschaften. Sie empfängt und verwahrt versiegelte Angaben, die nicht ohne Verlangen der Einsender geöffnet werden. Ohne Zweifel hatte man bei der ersten Einrichtung hiermit einen nützlichen Zweck im Auge, nun aber kann nur Nachtheil daraus entstehen. — Macht Jemand eine Beobachtung, die zu einem möglicherweise wichtig ausfallenden Resultate zu führen scheint, worüber er aber doch nicht in's Reine zu kommen vermag, so reicht er seine Ideen und unvollständigen Beobachtungen versiegelt der Akademie ein, die das Datum darauf bemerken läfst. Nach einiger Zeit macht nun ein Anderer, in Frankreich oder einem anderen Lande, eine vollständige Untersuchung über denselben Gegenstand bekannt. Stimmen die Resultate derselben mit den in dem versiegelten Document geahneten überein, so läfst der Verfasser des letzteren öffentlich das Siegel erbrechen und das Document lesen, und hat so seine Priorität bewährt. Bei Cagniard de Latour's Angelegenheit zeigt sich sogar das ganze Verfahren von einer lächerlichen Seite. Man sollte denken, die ganze Einrichtung sei für solche gemacht, die nach Ehre dürsten, ohne den Muth zu haben, sie ganz zu verdienen.

die Proben theils aus richtig krystallisirten Silicaten, die härter als reiner Quarz waren, bestanden, deren Basen aber nicht weiter angegeben sind, theils aus einem nicht einmal krystallinischen Pulver, welches, außer etwas Kohle, hauptsächlich aus unverbrennlichen Substanzen bestand. Die Untersuchung wurde übrigens mit so geringen Mengen angestellt, daſs sich über die Natur dieses Gemenges nichts Bestimmtes sagen lieſs. Inzwischen ist es klar, daſs Cagniard de Latour die Hervorbringung von Diamanten mit etwas Anderem als Kohle versucht haben muſs.

Schwefelkohlenstoff im electrischen Strom der Säule.

Wenn man, nach Marx *), in dem gewöhnlichen Apparate zur Zersetzung von Flüssigkeiten vermittelst der electrischen Säule, Schwefelkohlenstoff dem electrischen Strom aussetzt, indem man Quecksilber als den einen, und einen Platindrath als den anderen Leiter anwendet, so schlagen, wenn die Electricität stark ist, Funken durch die Flüssigkeit; aber von der Oberfläche des Quecksilbers strömt, gleichviel, ob es negativ oder positiv ist, eine schwarze Masse nach dem Platindrathe zu, welche bald die ganze Flüssigkeit anfüllt; und wird der Platindrath weiter entfernt, so folgt ihm der schwarze Strom mit einer wurmförmigen Bewegung. — Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, daſs sich Quecksilber mit Schwefel verbindet, und das entstandene Schwefelquecksilber in der nichtleitenden Flüssigkeit vom Quecksilber freie Electricität bekommt, daher von diesem abgestoſsen und von dem gegenüberstehenden Leiter angezogen wird.

*Brom.* Atomgewicht

Das Brom ist der Gegenstand verschiedener

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. III. 245.

Untersuchungen gewesen *). Das Atomgewicht desselben ist von Balard, dem Entdecker dieses Körpers, zu 942,9 angegeben worden, welches das Gewicht seines doppelten Volums ist, und Liebig fand dasselbe 941,0. Ich hatte einigen Grund, zu vermuthen, dafs bei diesen Untersuchungen das Chlor, welches leicht im Brom enthalten sein kann, nicht vollständig abgeschieden gewesen sei, und es schien mir daher eine erneuerte Untersuchung dieses Punktes nicht überflüssig. Ich sättigte in dieser Absicht Brom theils mit Ammoniak, theils mit Zink, und fällte diese Auflösungen mit verdünntem salpetersauren Silberoxyd, aber nur partiell, filtrirte den Niederschlag, der bei einem Chlorgehalt der Flüssigkeit Chlorsilber enthielt, ab, schlug dann die Flüssigkeit mit Silbersalz völlig nieder, und zersetzte das so erhaltene Bromsilber durch Schmelzen in Chlorgas; durch Vergleichung des Gewichts vom Bromsilber mit dem des Chlorsilbers, wurde das Atomgewicht des Broms relativ zu dem des Chlors erhalten. Diese Versuche, die auf diese Weise so übereinstimmend wie möglich ausfallen konnten, gaben das doppelte Atomgewicht des Broms zu 978,3, das einfache also zu 489,15. — Daraus scheint hervorzugehen, dafs bei den Versuchen von Balard und Liebig eine nicht unbedeutende Menge von Chlor im Brom enthalten gewesen sei. — Hieraus folgt ferner, dafs das spec. Gewicht des Bromgases 5,3934 ist, dafs die Bromsäure in 100 Th. aus 66,177 Th. Brom und 33,823 Th. Sauerstoff besteht; dafs das specifische Gewicht des Bromwasserstoffsäuregases 2,7311 ist, und dafs diese Säure in 100 Th. aus 98,73 Brom und 1,27 Wasserstoff besteht.

*) K. Vet. Acad. Handl. 1828. pag. 123.

Bromhydrat. Löwig*) hat gefunden, daſs sich das Brom mit Wasser vereinigt, wenn man ein Gemenge von Brom mit wenig Wasser einer Temperatur von 0° aussetzt. Das Bromhydrat bildet schöne rothe, regelmäſsige octaëdrische Krystalle, die sich noch bei +12° unzersetzt erhalten, aber darüber sich in flüssiges Brom und in bromhaltiges Wasser zersetzen. Diese Verbindung erhält man auch, wenn man durch eine inwendig mit Wasser befeuchtete und bis zu +4° bis 5° abgekühlte Glasröhre Bromdämpfe leitet.

Bromkohlenstoff. Eine Verbindung von Brom mit Kohlenstoff ist von Serullas entdeckt worden**). Man erhält sie, wenn die flüssige Verbindung von Jod mit Kohlenstoff (deren Beschreibung, nach der Methode von Serullas, im Jahresb. 1826, p. 65., und nach der von Mitscherlich, im Jahresb. 1829, p. 87., angegeben ist), mit ihrem doppelten Gewicht Brom vermischt und dann unter Wasser gelassen wird, welches etwas Kali enthält, bis sie farblos geworden ist. Der Bromkohlenstoff ist im Aeuſseren der Jodverbindung sehr ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er ein ölartiger Körper von durchdringendem, ätherartigem Geruch und einem intensiv süſsen Geschmack, der lange anhält und zugleich etwas Scharfes und Kühlendes hat. Bei 0° erstarrt diese Verbindung und krystallisirt, dahingegen der entsprechende Jodkohlenstoff durch Abkühlung nicht fest zu erhalten ist. Durch längere Einwirkung von Wasser und von Alkali zersetzt er sich langsam.

*Jod.* Atomgewicht. Die Leichtigkeit, mit der sich durch die eben

*) Poggendorff's Annalen XIV. 114.

**) Annales de Chimie et de Physique. XXXIX. 225.

erwähnten Versuche das Atomgewicht des Broms mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen liefs, veranlafste mich auf gleiche Weise, auch das des Jods zu suchen *), was um so besser glückte, da das Jodsilber vom Chlorgas weit leichter, als das Bromsilber zersetzt wird. Diese Untersuchung schien aufserdem um so weniger überflüssig zu sein, da das, nach Gay-Lussac's Untersuchung, aus der Zusammensetzung des Jodzinks abgeleitete Atomgewicht des Jods so sehr von dem von Dumas durch directe Wägung gefundenen abweicht. Nach ersterem ist das Atomgewicht 768,78, und nach letzterem 790,4 (Jahresber. 1828, pag. 82.). Bei meinen Versuchen erhielt ich für das einfache Atomgewicht des Jods 789,75, was also mit der Wägung von Dumas nahe übereinstimmt. Daraus folgt, dafs das specifische Gewicht des Jodgases 8,7078 sein mufs; dafs die Jodsäure aus 75,942 Jod und 24,058 Sauerstoff besteht; dafs das specifische Gewicht der gasförmigen Jodwasserstoffsäure 4,3883 ist, und dafs sie 99,216 Jod und 0,784 Wasserstoff enthält.

Jod mit Stickstoff und Ammoniak.

Landgrebe **) hat das Verhalten des Jods zum Ammoniak näher untersucht, als es vorher geschehen war. Als er Jod einem Strom von Ammoniak aussetzte, fand er, dafs sich ersteres, indem es das letztere absorbirte, anfangs in eine dicke, zähe Masse verwandelte, die immer dünnflüssiger wurde, bis sie so dünnfliefsend wie Wasser war. Läfst man diese Flüssigkeit in offner Luft, so verflüchtigt sich Ammoniak, sie kommt wieder in den dicken Zustand zurück, und es bleibt

*) K. Vet. Acad. Handl. 1828. 117.

**) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. I. 100.

zuletzt ein hellbraunes Pulver übrig, welches sich in der Luft nicht weiter verändert. Im Wasser ist diese Flüssigkeit mit carmoisinrother Farbe und unter Bildung von Jodstickstoff auflöslich. Auch in Alkohol löst sie sich auf, und organische Stoffe werden von ihr weit stärker, als von Jod für sich, angegriffen und braun gefärbt. Dieser Körper scheint demnach eine Verbindung von Ammoniak mit Jod zu sein, in welcher kein Jodstickstoff gebildet ist, oder vielleicht könnte er auch ein basisches Jodammonium sein, welches Jodstickstoff aufgelöst enthielte. Das hellbraune Pulver, welches durch Zersetzung der Verbindung in der Luft zurückbleibt, besitzt die detonirende Eigenschaft des Jodstickstoffs in einem ausgezeichneten Grade, und zeigt im Augenblick der Detonation eine Feuererscheinung, die selbst bei vollem Tageslicht sichtbar ist. Landgrebe hält dasselbe für einen Jodstickstoff, verschieden von dem, welcher bei der Auflösung in Wasser zurückbleibt. Schweigger-Seidel bemerkt dabei ganz richtig, daſs es ein inniges Gemenge von Jodstickstoff mit Jodammonium sein müsse, weil der Wasserstoff des Ammoniaks nicht wohl verloren sein kann, da keine Jodwasserstoffsäure daraus entwickelt worden ist, und die Gegenwart von Jodammonium die knallende Eigenschaft nicht verhindern kann. Von selbst war dieses braune Pulver nicht detonirend, so lange die Temperatur unter +25° war, aber darüber detonirte es leicht.

Chlorjod. Chlorstickstoff, neue Bildungsart.

Mitscherlich *) hat eine neue Methode, Jodstickstoff zu machen, angegeben. Man löst Jod in Königswasser auf und erhält so Chlorjod, wel

*) Poggendorff's Annalen XIV. 539.

ches, genau mit Ammoniak gesättigt, Chlorammonium und Jodstickstoff gibt. Macht man den Versuch mit einem einzigen Gran Jod, so ist er ohne alle Gefahr, und wenn man das Filtrum, worauf man den Jodstickstoff gesammelt hat, vor dem Trocknen in mehrere Stücke zerreifst, so kann nachher nie die ganze Portion explodiren. — Mitscherlich hat gezeigt, dafs bei der Zersetzung von Chlorjod durch Ammoniak keine Gasentwickelung entsteht, dabei also kein Theil Ammoniak mehr zersetzt wird, als zur Bildung des Jodstickstoffs nöthig war. Da dieser aber aus 1 Volum Stickstoff und 3 Volumen Jod besteht, so ist es klar, dafs, da dieser Stickstoff mit 3 Atomen Wasserstoff vereinigt war, welcher mit dem Chlor gerade Salzsäure bildet, die Volumen vom Chlor gerade so viel betragen müssen, wie die vom Jod, dafs also das Chlorjod, gleich dem Chlorwasserstoff, aus gleichen Volumen seiner Elemente zusammengesetzt ist.

Jodkohlenstoff.

Serullas*) hat die beiden Verbindungen des Jods mit Kohlenstoff analysirt. Die feste besteht, nach seinen Versuchen, aus 1 Atom Kohlenstoff und 3 Atomen Jod, $= CI^3$ (oder nach Serullas's Rechnungsweise $CI^3$), und die flüssige aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Jod, $= CI^2$ ($CI$).

*Säuren und Oxyde von Metalloïden.* Phosphorichte Säure, neue Bereitungsart.

Eine neue und sehr einfache Methode, phosphorichte Säure zu bereiten, ist von Droquet angegeben worden**). Sie besteht darin, dafs man in einem schmalen cylindrischen Glasgefäfs Phosphor unter Wasser schmilzt, und bis in den ge-

*) Annales de Chimie et de Physique, XXXIX. 230.

**) A. a. O XII. 628.

geschmolzenen Phosphor Chlorgas leitet. Das Gefäfs mufs während der Operation so verschliefsbar sein, dafs darin kein Luftwechsel statt finden kann, und das Volum des Phosphors mufs wenigstens $\frac{1}{4}$ von dem des Wassers betragen. Das Chlorgas vereinigt sich mit dem Phosphor zu Hyperchlorür, welches durch die dabei entstehende Hitze gasförmig durch den Phosphor geht, und vom Wasser absorbirt wird, mit dem es sich in Salzsäure und phosphorichte Säure zersetzt. Sobald das Wasser so gesättigt ist, dafs das Gas unabsorbirt durch dasselbe durchzugehen anfängt, beendigt man die Operation. Man darf kein Chlorgas direct in die Flüssigkeit kommen lassen, weil sich dann sonst sogleich Phosphorsäure bildet. Die Flüssigkeit wird hernach im luftleeren Raum neben Kalihydrat abgedampft, welches das Salzsäuregas und das Wasser absorbirt, oder noch weniger umständlich, in einer tubulirten Retorte, durch die man langsam einen Strom von Wasserstoffgas streichen läfst.

Jodwasserstoffsäure. Felix d'Arcet*) hat eine neue und leichte Methode, gasförmige Jodwasserstoffsäure zu bereiten, angegeben, eine Operation, die sonst mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Man dampft unterphosphorichte Säure ab, bis sie so concentrirt ist, dafs sie sich zu zersetzen und Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln anfängt. Hierauf vermischt man sie in einem kleinen Gasentwickelungsapparate mit ihrem gleichen Gewicht Jod, und erwärmt gelinde. Der Phosphor oxydirt sich auf Kosten des Wassers zu Säure, während das Jod den Wasserstoff aufnimmt und als Jodwasserstoffgas weg-

*) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 220.

weggeht. Die Entwickelung ist so rasch, daſs sich das Gas über Quecksilber auffangen und eine Flasche leicht so voll erhalten läſst, daſs man sie verkorken kann, ehe das Gas im mindesten auf das Quecksilber reagirt hat, von dem es anders leicht zersetzt wird. Nach Aufhörung der Gasentwickelung bleibt eine milchweiſse Phosphorsäure übrig, von der d'Arcet glaubt, daſs sie eine Portion von der Verbindung enthalte, die durch Condensation von Jodwasserstoffgas mit Phosphorwasserstoffgas entsteht.

Kohlensäure, ihre Menge in der Luft.

De Saussure*) hat Versuche über den Kohlensäuregehalt der Luft angestellt, und zwar auf die Weise, daſs 30 bis 40 Litres (ungefähr 1000 bis 1400 Dec. Cub. Zoll) Luft abgeschlossen, und die Kohlensäure darin durch Barytwasser und Wägung der kohlensauren Baryterde bestimmt wurde. Hieraus ergab sich auf eine entscheidende Weise, daſs der Gehalt an Kohlensäuregas veränderlich ist, daſs er auf 10000 Cub. Zoll Luft nach einem Mittel 4,9 Cub. Zoll beträgt, daſs aber sein Maximum 6,2, und sein Minimum 3,7 ist. Er fand auſserdem, daſs in Städten die Menge der Kohlensäure bemerklich gröſser, als auf dem Lande war, und daſs sie über dem Genfer See, und man könnte sagen, über groſsen Seen im Allgemeinen, geringer als über dem Lande ist. Sie variirt nach den Jahreszeiten, und ist im Januar oder mitten im Winter am geringsten, und um so geringer, je kälter dieser ist; dagegen ist sie am gröſsten mitten im Sommer, und um so gröſser, je lebhafter die Wärme die Vegetation treibt. Auch ist sie dann gröſser gegen Mitternacht, als um Mittag, wie folgende Aufstellung der Versuche zeigt:

*) A. a. O. XXXVIII. 411.

| Kohlensäuregas in 10000 Cub. Zoll Luft | | | |
|---|---|---|---|
| | | um Mittag. | um 11 Uhr Abends. |
| 1827 | d. 22. Mai | 5,81 C. Z. | 6,23 |
| | 7. Juli | 5,80 | 6,20 |
| | 3. Sept. | 5,61 | 6,01 |
| | 6. Nov. | 4,3 | 4,86 |
| 1828 | d. 31. Mai | 4,75 | 5,65 |
| | 13. Juni | 5,06 | 5,83 |
| | 26. Juni | 5,39 | 5,22 |
| | 1. Aug. | 4,32 | 6,06 |
| | 12. Aug. | 4,29 | 5,82 |

Es versteht sich, daſs alle diese Vergleichungen nur für windstille Tage gelten; bei Wind wird die Atmosphäre so durchmischt, daſs man sich nicht darnach richten kann. In den angeführten Beispielen sieht man, daſs den 26. Juli 1828 die Nachtluft weniger Kohlensäure enthielt, als die Tagluft, aber damals wüthete ein heftiger Sturm.

De Saussure ist von diesen Versuchen auf die Vermuthung geleitet worden, daſs auch die anderen Bestandtheile der Luft variiren könnten, und daſs wir mit Unrecht ihr gegenseitiges Verhältniſs als unveränderlich annähmen. Es ist möglich, daſs dem so ist; aber für das veränderliche Verhältniſs des Kohlensäuregases sehen wir die Ursachen, sowohl in Beziehung auf ihre Absorption und Zersetzung, als auch ihre Production; aber gewiſs bleibt es doch unbegreiflich, wie das gegenseitige Verhältniſs von Stickgas und Sauerstoffgas anders als durch Absorption des letzteren in beschränkten und verschlossenen Räumen verändert werden sollte. Es ist sogar wahrscheinlich, daſs diese Veränderungen in dem Kohlensäuregehalt der Luft sich nicht hoch über die Erdober-

fläche erstrecken, und dafs der Kohlensäuregehalt in den oberen Luftschichten das ganze Jahr hindurch unverändert bleibe. Ob ein Unterschied zwischen dem Kohlensäuregehalt der Tag- und der Nachtluft während der Wintermonate statt finde, hat de Saussure noch nicht untersucht.

Gaultier de Glaubry *) hat untersucht, welche Salzauflösung die Absorption der im Wasser leichtlöslichen Gase, wie Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgas, am besten verhindert. Es ergab sich, dafs die bei +10° gesättigte Auflösung von schwefelsaurer Talkerde 0,20 ihres Volums Kohlensäuregas, und 0,52 Schwefelwasserstoffgas aufnimmt, woraus folgt, dafs Luft, die mit einem von diesen Gasen gemengt ist, zur Untersuchung über dieser Flüssigkeit, ohne grofsen Verlust an eingemengten löslicherem Gase, aufgefangen werden kann. Flüssigkeit zum Auffangen von Kohlensäure.

Warvinsky **) hat in einer Porzellanröhre Borsäure in einem Strom von Wasserstoffgas geschmolzen. Hierdurch wurde eine braune, verglaste Säure erhalten, die bei der Auflösung in Wasser braune Flocken hinterliefs, welche, wohl ausgewaschen, theils durch Verbrennung, theils durch Auflösung in Salpetersäure, in Borsäure verwandelt werden konnten. Diese Angabe bedarf aber einer Prüfung. Arfvedson glühte borsaures Eisen in einer eisernen Röhre in Wasserstoffgas, und erhielt reducirtes borfreies Eisen und in Wasser lösliche Borsäure. Lassaigne indessen glaubt eine vollständige Reduction bewerkstelligt zu haben. Borsäure, zersetzt durch Wasserstoffgas.

*) A. a. O. XXXVIII. 380.

**) The Quaterly Journal of Science, N. S. IV. 434.

Chlorcyan. Im vorhergehenden Jahresberichte habe ich die Arbeiten von Serullas über die Verbindungen des Chlors mit Cyan angeführt. Wenn, wie pag. 89. daselbst angegeben ist, Chlorgas mit Cyanquecksilber und mehr Wasser, als zur hinreichenden Befeuchtung desselben nöthig war, in Berührung kömmt, und das Gemenge dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so bildet sich eine ölartige Verbindung, die sich auf dem Boden des Gefäſses ansammelt. Ihre Natur war früher noch nicht richtig gekannt, und obgleich durch die von Serullas darüber angestellten neuen Versuche *) ihre Zusammensetzung noch nicht mit aller Sicherheit ausgemittelt worden ist, so ist er doch dadurch zur Vermuthung berechtigt, daſs dieser Körper hauptsächlich aus einem Sesquichlorür von Cyan, $Cy^2 Cl^3$, besteht. Der im vorigen Jahresberichte, pag. 94., erwähnte feste, krystallinische Körper, der mit Chlor und Cyanwasserstoffsäure erhalten wird, ist dagegen vollständig untersucht worden, und hat Veranlassung zur Entdeckung einer neuen Säurestufe des Cyans gegeben, die eine höhere ist, als die von Wöhler entdeckte. Ihre Darstellung gibt Serullas folgendermaſsen an **): Man füllt eine Flasche von einem Litre Inhalt mit Chlorgas, gieſst einen Gramm wasserfreie Cyanwasserstoffsäure hinein, und setzt die Flasche, wohl verschlossen, dem Sonnenlichte aus. Dabei bildet sich zuerst eine flüssige Verbindung, die sich bald in Gestalt einer weiſsen, theils krystallisirten, theils nicht krystallisirten Masse an die innere Wand des Glases ansetzt. Nach Verlauf

*) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 391.

**) A. a. O. pag. 370.

einiger Tage ist die Einwirkung beendigt, man öffnet die Flasche und treibt das gebildete Salzsäuregas durch trockne Luft aus. Zur Ablösung der festen Masse vom Glase bringt man etwas Wasser mit einigen Glasstückchen hinein, und bewegt damit das Gefäfs, worauf man es auf ein flaches Gefäfs ausgiefst, die Glasstücke aussucht, die krystallinische Masse zerdrückt und so lange mit Wasser wäscht, als dieses noch eine Spur von Salzsäure daraus aufnimmt. Dieses Wasser enthält jedoch Chlorcyan aufgelöst, und darf nicht weggegossen werden, da es noch zur Gewinnung von Cyansäure dienen kann. Die ausgewaschene Masse prefst man dann gut zwischen Papier aus, trocknet sie vollständig und unterwirft sie dann in einem kleinen Destillationsapparate der Destillation. Sie geht dabei in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit über, die theils in der Vorlage, theils im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Enthielt sie dabei Wasser, so wird sie davon zersetzt. Der so erhaltene Körper ist Bichlorür von Cyan, $Cy\,Cl^2$. Es enthält 1 Volum Cyan und 2 Volumen Chlor, und besteht aus 73,46 Chlor, und 26,54 Cyan. Es ist weifs, krystallisirt in Nadeln, riecht stechend und reizt zu Thränen; zugleich erinnert sein Geruch auffallend an den der Mäuse. Es schmeckt schwach, stechend, und erinnert dabei an den Geruch. Sein spec. Gewicht ist ungefähr 1,32; es schmilzt bei $+140^{\circ}$ und kocht bei $+190^{\circ}$. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, besser in warmem, wodurch es aber zersetzt wird, unter Bildung von Salzsäure und Cyansäure, die aber von der, von Wöhler entdeckten, verschieden ist. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst, und aus ersterem wird es durch Wasser gefällt. Es ist sehr giftig.

Cyansäure und cyanichte Säure.

Die Cyansäure, die sich hierbei bildet, enthält doppelt so viel Sauerstoff, als die von Wöhler entdeckte, die daher nun den Namen cyanichte Säure bekommt. Die Cyansäure erhält man, wenn man das Cyanbichlorür mit vielem Wasser in einem Kolben mit langem Halse kocht, durch welchen letzteren man die Verflüchtigung des Bichlorürs während des Kochens verhindert. Allmälig wird dasselbe zersetzt, und nachdem es ganz aufgelöst und verschwunden ist, dampft man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäſse bei gelinder Wärme ganz bis zur Trockne ab, wodurch Salzsäure und Wasser weggehen. Die zurückbleibende Cyansäure löst man dann in kochend heiſsem Wasser auf, und läſst sie ein oder einige Mal krystallisiren. Die reine Cyansäure krystallisirt in farblosen, gewöhnlich nur kleinen, durchsichtigen Rhomboëdern. Ihr spec. Gewicht ist zwischen 1,7 und 1,8. Sie läſst sich in kleinen Nadeln sublimiren, wobei sie jedoch partiell zersetzt wird. In Wasser ist sie sehr schwerlöslich, und daher hat sie auch kaum Geschmack, wiewohl sie Lackmuspapier röthet. Von Schwefelsäure wird sie unverändert aufgelöst, und von Wasser wird sie daraus niedergeschlagen. Eben so löst sie sich in kochender Salpetersäure auf und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert heraus. Sie scheint nicht giftig zu sein.

Das Wasser, womit das Bichlorür gewaschen wurde, gibt nach dem Abdampfen einen gelben Rückstand, der unreine Cyansäure ist. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird die fremde Beimischung zerstört und die Cyansäure rein erhalten.

Die Cyansäure besteht, nach der ausführlichen Analyse von Serullas, aus 61,89 Cyan und 38,11

Sauerstoff, oder aus einem doppelten Atom Cyan und 2 Atomen Sauerstoff, = Cy. Ihre Sättigungscapacität scheint halb so groſs, wie ihr Sauerstoffgehalt zu sein. Sie bildet eigenthümliche Salze, mit Kali gibt sie ein leichtlösliches neutrales, und ein schwerlösliches saures Salz.

Schwefelcyan.

Lassaigne *) hat eine Verbindung von Schwefel mit Cyan entdeckt, die sich in isolirtem Zustande darstellen läſst. Man erhält sie, wenn man Chlorschwefel im Maximum von Chlorgehalt **) mit seinem doppelten Gewicht fein gepulvertem Cyanquecksilber vermischt und langsam auf einander wirken läſst. Nach mehreren Tagen hat sich auf die innere Wand des Gefäſses ein farbloser krystallinischer Körper sublimirt, und auf dem Boden eine orangegelbe Masse gebildet, die Quecksilbercyanid enthält, im Uebrigen aber nicht näher untersucht ist. Die Krystalle sind das neue

*) Poggendorff's Annalen XIV. 532.

**) Für die Verbindungen des Chlors mit Schwefel haben wir keine recht passende Nomenclatur. Die Basis dazu müsse, wie ich dachte, auf dem Umstand beruhen, daſs das Chlor mehr electronegativ ist, als der Schwefel, daſs man also in der lateinischen Nomenclatur sagen könne: Chloretum sulphurosum und sulphuricum. Betrachtet man aber den Schwefel als einen Basenbilder, der sich in seinen Verbindungen dem Sauerstoff gleich zeigt, so ist es klar, daſs von den beiden bis jetzt bekannten Verbindungen zwischen Chlor und Schwefel die niedrigste dem Chloroxyd, welches Oxydum chlorosum heiſsen muſs, entspricht, und die höhere einem Oxydationsgrad des Chlors, dem Oxydum chloricum, welches wahrscheinlich existirt, bis jetzt aber noch nicht entdeckt ist. Daraus folgt, daſs jene Verbindungen am richtigsten heiſsen müssen: Sulphuretum chlorosum, $ClS$, und Sulphuretum chloricum, $ClS^2$. Die hier in Rede stehende ist Sulphuretum chlorosum.

Schwefelcyan, welches folgende Eigenschaften besitzt: Durch freiwillige Sublimation krystallisirt es in rhomboïdalen Blättchen, die das Licht stark brechen und mit Regenbogenfarben spielen; es ist sehr flüchtig und hat einen stechenden, dem des Chlorcyans nicht unähnlichen Geruch, einen kaustischen Geschmack und scheint für Thiere ein heftiges Gift zu sein. Nach einiger Zeit wird es gelb, wenn es der Luft und dem Licht ausgesetzt ist. Es ist sowohl in Wasser als in Alkohol löslich. Die erstere Auflösung röthet die Lackmustinctur und färbt die Eisenoxydsalze roth. Ich übergehe Lassaigne's Versuche über die übrigen Eigenschaften dieses Körpers, da sie zu keinem bestimmten Resultat führten. Er fand darin 24 p C. Schwefel, und wenn das Uebrige Cyan ist, so besteht dieses Schwefelcyan aus $\mathrm{Cy}^2\mathrm{S}$, was aber keine einfache Zersetzung zwischen Chlorschwefel und Quecksilbercyanid voraussetzt; auch ist es nicht, wie man erwarten sollte, in seiner Zusammensetzung einer der Sauerstoffverbindungen des Cyans proportional. Die früher bekannten Verbindungen von Cyan mit Schwefel, die jedoch noch nicht isolirt werden konnten, sind $\mathrm{CyS}^2$ und $\mathrm{CyS}^4$, oder, wenn man lieber will, CyS und $\mathrm{CyS}^2$.

*Metalle* und deren nicht salzartige Verbindungen.

Die Gewinnung von Kalium und Natrium ist nun ein Gegenstand der technischen Chemie geworden, so daſs man diese Metalle, mit groſser Ersparung von Zeit und Geld, die zu ihrer Darstellung darauf gehen, leicht zu Kauf haben kann; denn im Kleinen erhält man in solchen Fällen verhältniſsmäſsig nie eine gleich groſse Quantität von Produkt, wie bei der Gewinnung im Groſsen.

Kalium und Natrium.

Der so sehr verdienstvolle Administrator der

chemischen Fabrik zu Schöneberck, Hr. Hermann, hat bekannt gemacht *), daſs er, nach der von Mitscherlich und Wöhler **) vervollkommneten Brunnerschen Methode, Kalium und Natrium zu 6 Thlr. Preuſs. die Unze zum Verkaufe bereitet, und daſs sich dabei das Natrium, welches nach der Methode von Gay-Lussac und Thénard so schwer zu reduciren ist, fast noch leichter als das Kalium reduciren läſst, und sich in gröſseren und regelmäſsigeren Tropfen ansammelt. Diese Metalle bekommt man, unter Steinöl aufbewahrt, in der zur Anwendung sehr passenden Form von kleinen Kugeln.

Schwefelkalium, Selbstentzündung desselben.

Gay-Lussac ***) hat eine Untersuchung über die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Pyrophors angestellt. So wie es schon Scheele zu seiner Zeit gefunden hatte, fand auch er, daſs bei Anwendung von Alaun dazu, es eigentlich das schwefelsaure Kali ist, auf welchem die Bildung der selbstentzündlichen Substanz im Pyrophor beruht, und welche Schwefelkalium ist. In ungemengtem Zustand aber gibt diese Verbindung keinen selbstentzündlichen Körper, und man weiſs sogar, daſs es sehr schwer ist, Schwefelkalium vollständig zu verbrennen. Von 2 Theilen schwefelsaurem Kali und 1 Theil gut ausgebranntem Kienruſs, auf die gewöhnliche Art gebrannt, wurde ein Pyrophor erhalten, der nicht allein lebhaft brannte, sondern von dem sich auch das kleinste Stäubchen, welches beim Ausschütten in die Luft flog, mit groſsem Glanz entzündete. Die Ursache der

*) Poggendorff's Annalen XIII. 176.

**) Und besonders von Berzelius. W.

***) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 415.

Brennbarkeit des Pyrophors beruht indessen nicht auf der Kohle; denn wenn man Alaun oder auch schwefelsaures Kali, gemengt mit 3 Theilen schwefelsaurer Talkerde und nur so viel Kohle, als zur Bildung von Schwefelkalium und zur Zerstörung der Säure im Erdsalze nöthig ist, zur Bereitung des Pyrophors nimmt, so erhält man eine braune Masse, die nicht bemerkenswerth Kohle enthält, sich aber dennoch in der Luft entzündet. Die Ursache davon ist der Zustand von Vertheilung, in welcher das brennbare Schwefelkalium von dem fremden, inactiven Stoffe gehalten wird. Auch haben wir seit Magnus's Entdeckung der pyrophorischen Eigenschaften des aus einem Gemenge von Oxyd und Thonerde durch Wasserstoffgas reducirten Eisens die Entzündlichkeit des Pyrophors auf diese Weise erklärt*); nur ist dies jetzt durch Gay-Lussac's Versuch auf eine interessante Weise anschaulich gemacht worden.

Schwefelnatrium, Ursache der blauen Farbe im Ultramarin.

Die Ursache der blauen Farbe im Ultramarin hat man schon längst von einem Schwefelgehalt abgeleitet, und auf einige ältere Versuche gestützt, sie einer noch unbekannten Schwefelungsstufe des Eisens zugeschrieben. Neuerlich aber hat C. G. Gmelin gezeigt**), daſs eine solche blaue Farbe durch Zusammenschmelzung von einem Doppelsilicat von Kieselerde, Natron und Thonerde, mit Schwefelnatrium entsteht. Seine Vorschrift zur Bereitung der Farbe ist folgende: Aus einem in Wasser aufgelösten alkalischen Silicat schlägt man

*) Vergl. mein Lehrbuch der Chemie. 1826. II. 668.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXVII. 409. Eine ausführliche, aber wie es scheint, ältere Abhandlung, findet sich in den naturwissenschaftlichen Abhandlungen. II. 191.

die Kieselerde auf gewöhnliche Weise nieder, wäscht sie aus, trocknet sie, ohne sie aber zu glühen. Aus eisenfreiem Alaun fällt man ferner durch kaustisches Ammoniak basische schwefelsaure Thonerde, wäscht sie aus und trocknet sie. Mit einer kleinen Probe derselben bestimmt man ihren Wassergehalt. Die Kieselerde löst man dann in einer concentrirten Lauge von kaustischem Natron auf, die man im Kochen damit sättigt, und bestimmt dann aus der Menge des Rückstandes die Menge der aufgelösten Kieselerde. Zu dieser Auflösung setzt man dann, auf 72 Theile aufgelöster, wasserfreier Kieselerde, 70 Theile von dem im wasserfreien Zustand berechneten Thonerdeniederschlag *), rührt sehr wohl um und dampft dieses Gemische unter beständigem Umrühren ganz ein, so dafs nur ein feuchtes Pulver zurückgeblieben ist. Dieses Pulver ist das Doppelsilicat, welches gefärbt werden soll, und welches Gmelin die Basis des Ultramarins nennt. Man vermischt dann 2 Theile Schwefel mit 1 Theil wasserfreien kohlensauren Natron, und schmilzt sie bei gehöriger Hitze zu Schwefelnatrium zusammen, und ist dieses, nach beendigter Entwickelung des Kohlensäuregases, bis zum gelinden Glühen erhitzt worden, so bringt man in kleinen Antheilen nach einander von der noch etwas feuchten Ultramarinba-

*) In den Angaben in den Annales de Ch. haben sich einige Unrichtigkeiten eingeschlichen, so dafs dieser Niederschlag ein Thonerdehydrat wäre, welches 3,24 p C. Wasser enthielte. Man sieht deutlich, dafs Prof. Gmelin die relativen Quantitäten von Kieselerde und diesem Niederschlag nach ihrer wirklichen Zusammensetzung bestimmt hat, denn sie betragen gerade 2 At. Kieselerde und 1 At. basisch schwefelsaure Thonerde.

sis hinein. Sobald das durch die entweichenden Wasserdämpfe bewirkte Aufbrausen aufgehört hat, setzt man mehr hinzu und fährt damit fort, bis Alles verbraucht ist. Die relativen Mengen von Hepar und Pulver, die man so anwenden kann, sind nicht angegeben. Vielleicht soll 1 Th. kohlensaures Natron zu Hepar, 1 Th. Ultramarinbasis entsprechen. Das Gemische läfst man in einem bedeckten Tiegel eine Stunde lang mäfsig glühen. Nach dem Erkalten wird dasselbe mit Wasser ausgelaugt, wodurch sich der Ueberschufs von Hepar auflöst und der Ultramarin mit schön blauer Farbe zurückbleibt. Ist er nicht rein blau, sondern grünlich, so wird er es entweder durch Abschlämmung des reineren Blau's von grünen und gröberen Theilen, oder durch gelindes Glühen, wodurch das von überschüssiger Hepar verursachte, eingemengte Gelb zerstört wird.

Als Gegenstand der theoretischen Wissenschaft verdient gewifs dieser blaue Stoff eine weitere Untersuchung. Gmelin hat gezeigt, dafs Kali diese Farbe nicht gibt; und er scheint zu der Meinung geneigt, die Ursache der Färbung könne ein unterschweflichtsaures Salz sein; aber die unterschweflichtsauren Salze können bei höheren Temperaturen nicht bestehen, sondern werden zersetzt, während jene Färbung nur auf trocknem Wege entsteht. Man könnte fragen, ob nicht eine andere Verbindung, als das angegebene Doppelsilicat, Ultramarinbasis sein kann; — ob es denkbar ist, dafs sich vielleicht hier zugleich ein Sulphuretum von Aluminium oder von Silicium gebildet habe, und das Sauerstoffsalz von einem Schwefelsalz dieser Körper gefärbt sei; — ob die blaue Farbe einer höheren Schwefelungsstufe der electronegativeren Radicale angehöre, die wohl von Natrium, nicht

aber von Kalium, diesen Ueberschuſs von Schwefel aufnehmen könne? Man sieht, daſs dieser Gegenstand eine Menge von interessanten Punkten für weitere Untersuchungen darbietet, von denen wir wohl hoffen können, daſs sie künftig einmal wieder von Gmelin aufgenommen werden.

Zu derselben Zeit, wie Gmelin, hat auch ein französischer Fabrikant, Namens Guimet*), aufgemuntert durch einen, von der Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale im Jahre 1824 für die künstliche Production von Ultramarin ausgesetzten Preis von 6000 Francs, über diesen Gegenstand geglückte Versuche angestellt; da aber sein Endzweck rein industriell und nicht zugleich wissenschaftlich war, so hat er nur bekannt gemacht, daſs er Ultramarin bereitet und verkauft, ohne zu sagen, wie dies geschieht oder auf welchem Wege er zur Lösung des Problems gelangt ist.

Lithium.

Kralovanzky**) hat einige Untersuchungen über das Lithium und seine Verbindungen angestellt. Das Lithion erhielt er aus dem Lepidolith von Hradisko bei Rozena in Mähren, der sich durch kochende Schwefelsäure zersetzen läſst. Von 20 Pfund Lepidolith wurde auf diese Art eine Quantität kohlensauren Lithions erhalten, die 0,625 Pfund reinem Lithion, oder $3\frac{1}{8}$ pC. entsprach. Bei einer genauen Analyse (wovon weiter unten) fand er darin 3,58 pC. Er machte den Versuch, auf ähnliche Weise, wie bei der Reduction der anderen Alkalien, kaustisches Lithion durch Eisen oder durch Dämpfe von Kalium, und kohlensaures

*) A. a. O. pag. 413.

**) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. III. 230.

Lithion durch Kohle zu zersetzen, aber ganz ohne Erfolg, und das Lithion schien dabei nicht die geringste Veränderung zu erleiden. Das Atomgewicht des Lithiums ist verschieden angegeben worden, nach den verschiedenen Analysen vom schwefelsauren Lithion, von Arfvedson, Vauquelin, Gmelin, Stromeyer. Arfvedson's Versuch gibt 127,757; der von Kralovansky 127,1, kam also dem von Arfvedson sehr nahe, und daher hält diefs ersterer für eine Bestätigung, dafs Arfvedson's Zahl der Wahrheit näher komme, als die aus den Analysen der anderen abgeleiteten Zahlen. — Auch über die Bildung eines Lithiumsuperoxyds wurden einige Versuche angestellt *), aber nicht so, dafs daraus ein Resultat für oder gegen die Existenz einer solchen Verbindung hervorginge.

Magnesium. Nach einer kurzen Journal-Anzeige **) soll es Bussy gelungen sein, Chlormagnesium durch Glühen in einem Strom von Kaliumdämpfen zu reduciren; nach beendigter Operation wurde das Salz mit Wasser ausgezogen, wobei braune metallglänzende Schuppen zurückblieben, die in einer Reibschale unter dem Pistill bleigrauen Strich annahmen. Diese Schuppen sollen das Magnesium sein, das sich also in Luft und Wasser, und selbst nicht, wie Bussy fand, in verdünnter Salpetersäure oxydirte. Dagegen soll es sowohl von Salzsäure, als von Kalihydrat aufgelöst werden. Es verbrennt schwierig und erst bei einer durch's Löthrohr unterhaltenen hohen Temperatur, wobei sich Talkerde bildet. Diese Angaben möchten sich in-

*) A. a. O. pag. 346.

**) Journal de Chemie medicale IV. 456.

dessen wohl nicht völlig bestätigen. Dafs sich das Magnesium in Kali auflöse, welches zu dessen Oxyd keine Verwandtschaft hat, nicht, aber in der so leicht zersetzbaren Salpetersäure, ist nicht sehr wahrscheinlich, wie denn auch die Vergleichung zwischen Davy's quecksilberhaltigem Magnesium und dem von Bussy reducirten bei den Versuchen des letzteren eine fremde und unvermuthete Einmengung anzunehmen berechtigt.

Hinsichtlich der Benennungsweise für dieses Metall, in welcher die Chemiker von einander abweichen, möchte folgende kleine Anmerkung an der rechten Stelle stehen. Sowohl das Radical der Talkerde, als das des Braunsteins, haben ihren Namen von derselben Wurzel; das eine wurde Magnesia alba, und das andere Magnesia nigra genannt. Zur Vermeidung von Verwechselungen bekam das Metall aus dem Braunstein, gleich nachdem seine Reduction geglückt war, den Namen Manganesium. Sprachkundige fanden dieses Wort zu lang und zugleich auch schlecht abgeleitet, und Buttmann schlug den in jeder Hinsicht besser gewählten Namen Manganium vor, abgeleitet von der gemeinschaftlichen Wurzel beider Namen, *μαγγανον*, der auch sogleich von Klaproth angenommen wurde, und in die deutsche, schwedische und dänische chemische Nomenclatur überging. Im Englischen behielt man das Wort Manganesium bei. Um Verwechselung zu vermeiden, nahm dann Davy für das Radical der Talkerde die Benennung Magnium an. In der englischen Nomenclatur, wo man es mit regelmäfsigen Ableitungen nicht sehr genau nimmt, mag diefs gut genug sein, aber Magnium, und dabei Manganium zu sagen, wie es einige, und selbst sehr ausgezeichnete deutsche

Schriftsteller thun, heifst doch ohne allen Endzweck Veränderungen machen, und zu der Namensähnlichkeit zurückkommen, die man eben durch Einführung des Wortes „Manganium" vermeiden wollte.

Beryllium. Eine der wichtigsten Thatsachen, womit die chemische Wissenschaft im Laufe des verflossenen Jahres bereichert worden, ist die von Wöhler bewirkte Reduction vom Beryllium und Yttrium *). Diese Metalle werden auf ganz analoge Weise, wie das Aluminium, dargestellt, dessen Reduction demselben Chemiker kurz zuvor geglückt war (Jahresb. 1829, pag. 108.). Die Reduction geschieht vermittelst Kalium und der wasserfreien Chlorverbindung jener Metalle, welche auf dieselbe Art, wie das Chloraluminium, gewonnen wird. Nach Ausziehung des Chlorkaliums aus der reducirten Masse mit Wasser, erhält man das Beryllium in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers, welches ganz das Ansehen eines pulverförmig niedergeschlagenen Metalles hat. Es mufs sehr strengflüssig sein, was sich daraus abnehmen läfst, dafs es bei der so hohen Temperatur, die im Augenblick seiner Reduction entsteht, nicht zusammensintert. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weder in der Luft noch im Wasser, und im letzteren auch nicht beim Kochen. Bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grofser Lebhaftigkeit. Seine Verbrennung in Sauerstoffgas geht mit aufserordentlichem Glanz vor sich; die entstandene Beryllerde ist weifs, aber ohne Zeichen von Schmelzung. Von erwärmter concentrirter

Schwe-

*) Poggendorff's Annalen XIII. 577.

Schwefelsäure wird es mit Entwickelung von Schweflichtsäuregas, in gewöhnlicher Salpetersäure mit Entwickelung von Stickstoffoxydgas, und in verdünnten Säuren, so wie auch in kaustischem Kali, mit Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. In Ammoniak löst es sich nicht auf. In den Gasen von Chlor, Brom und Jod verbrennt es, und die sich bildenden Salze sublimiren sich in langen, weifsen, leicht schmelzbaren Nadeln, die sich in Wasser mit starker Erhitzung auflösen. — In Schwefelgas verbrennt es mit fast eben so grofsem Glanz wie in Sauerstoffgas, und entzündet sich darin bei einer niedrigeren Temperatur, als in der Luft. Das Schwefelberyllium ist grau, pulverförmig, und in geringer Menge, ohne Zersetzung in Wasser, löslich. Von Säuren dagegen wird es, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, leicht aufgelöst. — Das Selenberyllium bildet sich auf ähnliche Weise und unter Feuererscheinung; es ist geschmolzen grau, spröde und im Bruche krystallinisch. Es löst sich, wiewohl nur schwierig, unverändert in Wasser auf; von der Luft aber wird diese Auflösung sehr bald zersetzt und darin Selen mit rother Farbe gefällt. — In Phosphorgas brennt das Beryllium ebenfalls; das Product ist grau, pulverförmig und entwickelt in Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Eben so brennt dieses Metall in Arsenikgas, und die entstandene graue, pulverförmige Verbindung entwickelt in Wasser Arsenikwasserstoffgas. — Mit Tellur vereinigt sich das Beryllium ohne Feuer zu einem grauen Pulver, welches sowohl in der Luft (wegen ihrer Feuchtigkeit) als in Wasser Tellurwasserstoffgas entwickelt.

Auch Bussy hat, ungefähr zu derselben Zeit

wie Wöhler, die Reduction des Berylliums mit Erfolg versucht, hat aber die Eigenschaften der reducirten Substanz nicht näher untersucht, von der er nur angiebt, dafs es braune Schuppen gewesen seien, die in einem glühenden Platintiegel lebhaft verbrannt wären, und das Platin stark angegriffen hätten (?).

Yttrium. Das Yttrium hat, nach Wöhler, folgende Eigenschaften: Es bleibt bei Auflösung der reducirten Masse in Gestalt kleiner, völlig metallisch glänzender Schuppen zurück, die nach dem Auswaschen und Trocknen ein eisenschwarzes, schimmerndes Pulver bilden. Unter dem Polirstahl nimmt es einen dunkleren Metallglanz als das Aluminium an. Es oxydirt sich weder in der Luft, noch im Wasser. Bei der Glühhitze entzündet es sich in der Luft und verbrennt zu weifser Yttererde. In Sauerstoffgas ist seine Verbrennung eine der glänzendsten Erscheinungen, die man sehen kann. Die so entstandene weifse Yttererde zeigt deutliche Spuren von Schmelzung. In verdünnten Säuren löst sich das Yttrium mit Wasserstoffgasentwickelung auf; von kaustischem Kali wird es nur schwierig, von Ammoniak gar nicht aufgelöst. In den Gasen von Schwefel, Selen und Phosphor entzündet es sich und verbrennt. Das Schwefelyttrium ist grau und wird nicht von Wasser aufgelöst oder verändert. Das Selenyttrium ist schwarz und verhält sich zu Wasser eben so; von Säuren werden aber beide mit Entwickelung von Schwefel- oder Selenwasserstoffgas aufgelöst. Das Phosphoryttrium wird von Wasser, unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, zersetzt.

Arsenik. Schon in mehreren Jahresberichten habe ich

die Versuche angegeben, die über die Entdeckbarkeit kleiner Mengen von Arsenik in gerichtlich-medicinischen Fällen angestellt worden sind, bei denen eine leicht ausführbare Methode, kleine Mengen von Schwefelarsenik ohne Verlust zu reduciren, immer ein grofses Desideratum war. So führte ich im vorigen Jahresberichte, pag. 128., eine Methode an, welche diesem Endzweck ganz sicher entspricht, die aber das gegen sich hat, dafs sie Vorrichtungen und Geschicklichkeit bei der Ausführung erfordert. Eine andere ist von Liebig*) gefunden worden, die, wie es scheint, nichts zu wünschen übrig läfst. Sie besteht darin, dafs man die kleine Probe von Schwefelarsenik in eine Röhre bringt, wie man sie zur Reduction der arsenichten Säure mit Kohle gebraucht (Jahresb. 1826, p. 117.), darauf dann 2 bis 3 Linien hoch scharf verkohlten weinsauren Kalk legt, diesen glühend macht, und das Schwefelarsenik in Dampfgestalt hindurch treibt. Die kohlige Masse ist ein Gemenge von Kohle und kaustischer Kalkerde; indem die Dämpfe von Schwefelarsenik hindurch gehen, bildet sich Kohlenoxydgas und Schwefelcalcium, das Arsenik wird vollständig reducirt, und setzt sich gleich über der kohligen Masse in metallischer Gestalt in der Röhre an.

Reduction aus Schwefelarsenik.

Das Jodarsenik ist von Plisson von Neuem untersucht worden **). (Vergl. Jahresbericht 1829, pag. 131.) Nach ihm wird es am leichtesten erhalten, wenn man 3 Theile feingeriebenes metallisches Arsenik mit 10 Th. Jod und 100 Th. Wasser digerirt. Sobald die Flüssigkeit nicht mehr

Jodarsenik.

*) Poggendorff's Annalen XIII. 433.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 265.

nach Jod riecht, gieſst man sie klar ab und verdunstet, wobei rothe Krystalle von Jodarsenik anschieſsen; man trocknet übrigens die Masse ganz ein und schmilzt die Verbindung zur Entfernung allen Wassers. Sie ist ziegelroth, im Bruche krystallinisch und ohne Geruch. Sie besteht aus $AsI^3$, und läſst sich mit noch mehr Jod vereinigen, dessen Menge übrigens nicht näher bestimmt wurde. Sie ist sublimirbar, zersetzt sich aber dabei theilweise in Jod und Arsenik. In vielem Wasser ist sie vollständig auflöslich, von wenigem wird sie zersetzt, indem sich in der Flüssigkeit, unter Absetzung einer schuppigen weiſsen Substanz, Jodwasserstoffsäure bildet. Diese Substanz besteht aus arsenichter Säure und Jodarsenik. Beim Erhitzen verliert sie zuerst Wasser und wird gelb, darauf sublimirt sich Jodarsenik und zuletzt arsenichte Säure. Durch Abdampfen einer Auflösung von Jodarsenik in Wasser, bis zur Krystallisation, erhält man diese Verbindung in groſsen schuppigen Krystallen. Plisson fand die relativen Verhältnisse ihrer Bestandtheile variirend.

Chrom. Dessen Oxyd.

Frick*) hat eine neue und sehr einfache Methode zur Gewinnung des Chromoxyds im Groſsen angegeben. Nachdem man das Chromeisen mit Salpeter geglüht und die Masse ausgelaugt hat, wird die Flüssigkeit, welche Salpeter, chromsaures Kali und freies Kali enthält, in einem eisernen Gefäſse so lange mit Schwefelblumen gekocht, als noch Chromoxyd niederfällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Schwefelsäure aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen. Die Theorie hiervon ist, daſs sich

*) Poggendorff's Annalen XIII. 494.

der Schwefel auf Kosten der Chromsäure zu einer der Säuren des Schwefels oxydirt, die nun die Stelle der Chromsäure einnimmt. Um sicher zu sein, daſs nicht durch den Schwefel auch eine Portion von der, gewöhnlich in dieser alkalischen Flüssigkeit aufgelöst gehaltenen Thonerde gefällt werde, so macht man sich zuerst eine Schwefelleber aus Pottasche und Schwefel, und schlägt damit die warme chromsaure Auflösung nieder.

Angeblich neue Chromsäure.

Die Darstellung einer neuen Chromsäure hat Köchlin folgendermaſsen angegeben *): man kocht 10 Theile neutrales chromsaures Kali und 9 Th. Weinstein mit Wasser, schlägt die schön grüne Auflösung mit Bleizucker nieder und zersetzt dann den Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas. Die erhaltene Säure ist grün und nicht krystallisirbar, gibt aber mit den Alkalien eigenthümliche, theils violette, theils grüne Salze. — Diese Angabe ist der Thatsache nach richtig, aber in der Erklärung irrig. Es entsteht hierbei weinsaures Chromoxydkali, aus welchem Bleizucker ein Doppelsalz mit Bleioxyd niederschlägt. Die grüne Säure ist ein Bitartrat, welches, wie viele weinsaure Salze, von Alkalien nicht gefällt wird, und mit ihnen krystallisirende Doppelsalze bildet.

Antimon. Zusammensetzung des Kermes miner.

Henry d. j. **) hat eine Arbeit über die Zusammensetzung des durch Auflösung von Schwefelantimon in kochendem kohlensauren Natron gebildeten Kermes geliefert, womit er zu beweisen bezweckt, daſs ich mich bei der, schon vor mehreren Jahren über das Schwefelantimon gemach-

*) Bulletin des Sciences math. etc. par Ferrusac. Fevr. 1828. 123.

**) Journ. de Chimie medic. IV. 605.

ten Untersuchung, hinsichtlich der Ursache der Auflösung des Schwefelmetalles und der Beschaffenheit des Gefällten geirrt habe. Ich hatte nämlich gefunden, dafs sich kein kohlensaures Gas entwickelt, dafs sich das Schwefelmetall unverändert in seiner Zusammensetzung wieder abscheidet, und dafs eine Spur davon nach dem Erkalten in der Auflösung zurückbleibt. Bei Wiederholung des Versuches fand Henry ebenfalls, dafs sich kein Kohlensäuregas entwickelt; diefs schreibt er aber der Bildung eines Bicarbonats oder eines Sesquicarbonats zu (die jedoch beide beim Kochen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, zersetzt und in gewöhnliches Carbonat verwandelt werden); der Niederschlag ist nach seiner damit angestellten Analyse ein Oxysulfure hydraté, und besteht aus 63,137 Schwefelantimon, 27,162 Antimonoxyd und 9,611 Wasser, d. i. $\dddot{S}b + 2SbS^3 + 6\dot{H}$. Dies ist, mit Ausnahme des unwesentlichen Wassergehaltes, die Zusammensetzung des Crocus Antimonii, und setzt die Bildung einer grofsen Menge von Schwefelnatrium in der Flüssigkeit voraus, welches man indessen, nach dem Erkalten und dem Niederfallen des Kermes, nicht darin findet.

Phosphor-antimon.

Landgrebe*) hat mehrere Versuche über die Verbindungen des Phosphors mit Metallen angestellt, die in der letzten Zeit nur selten der Gegenstand von Untersuchungen gewesen sind, und von deren Natur man daher weniger weifs, als von der anderer. Eine Untersuchung darüber ist daher eine verdienstvolle Arbeit, wenn sie gut ausgeführt wird, und besonders wenn man sich bemüht, die verschiedenen möglichen Verbindungs-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik 1828. II. 469.

stufen zwischen Phosphor und Metall mit Sicherheit zu bestimmen. In diese Categorie scheinen Landgrebe's Versuche nicht gestellt werden zu können. In den von ihm hervorgebrachten Verbindungen scheint der Phosphorgehalt immer nur sehr unbestimmt und vom Gerathewohl abhängig gewesen zu sein. Phosphor auf das geschmolzene Metall zu werfen, oder die Auflösungen von Metallen durch Phosphorwasserstoffgas niederzuschlagen, auf welche Weise Landgrebe seine Versuche anstellte, kann nie bestimmte Verbindungen geben; solche erhält man aber nach der von H. Rose angedeuteten sicheren Methode, nämlich durch Zersetzung der ungleichen Oxydationsstufen oder ungleichen Chlorverbindungen mit Phosphorwasserstoffgas. Landgrebe analysirte seine Phosphormetalle nachher so, dafs er sie durch Königswasser oxydirte, das Metalloxyd durch Alkali und die Phosphorsäure darauf mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd niederschlug. Der so erhaltene Niederschlag ist, wie man schon längst aus Mitscherlich's Versuchen weifs, kein neutrales Salz, sondern nur Phosphas sesquiplumbicus, dasselbe, welches nach dem Schmelzen krystallisirt, wie es auch Landgrebe bei seinem fand. Es enthält bedeutend weniger Phosphorsäure, als das neutrale, und dessen ungeachtet hat Landgrebe den Phosphorgehalt daraus so berechnet, als wenn es neutral gewesen wäre, und eine Uebereinstimmung in den Analysen erhalten, die das gegründeste Misstrauen in seine Angaben erweckt. Diese Bemerkungen betreffen seine Versuche im Allgemeinen. — Phosphorantimon wurde durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Antimon erhalten. Die Verbindung ist dem reinen

Antimon ähnlich, nur grauer und zäher, läfst sich aber doch zu Pulver reiben, und gibt beim Schmelzen auf der Kohle kein Netzwerk von Krystallen, so lange sie noch Phosphor enthält. Diefs wäre sonderbar, wenn es anders richtig beobachtet ist; denn Arsenikantimon gibt dieses Netzwerk weit gröfser und schöner, als Antimon allein.

Titan. Neue Bereitung der Säure. Eine neue Methode, reine Titansäure darzustellen, ist von H. Rose angegeben worden *). Man vermischt fein geriebenes und geschlämmtes Pulver von Titaneisen mit Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem hessischen Tiegel bis zum Schmelzen. Der gröfste Theil des Eisens verbindet sich dabei mit Schwefel, und ist nachher in Salzsäure ganz leicht auflöslich; die dabei zurückbleibende Titansäure wird ausgewaschen und geglüht. Sie ist röthlich und wird nun bis zum starken Glühen in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, wodurch das noch darin rückständige Eisen reducirt wird, welches sich, nach dem Erkalten der Masse im Gase, durch Salzsäure ausziehen läfst; die zurückbleibende Titansäure ist farblos und rein.

Gold. Goldpurpur. Buchner **) hat die Frage über die noch nicht ausgemachte Zusammensetzung des Goldpurpurs zu beantworten gesucht. Er fand, dafs wenn man Goldblättchen mit Kalk, Baryt, Talkerde, kurz mit einem nicht schmelzenden, stark electropositiven Körper schichtet und beim Zutritt der Luft stark glüht, die Form der Goldblätter ganz verschwinde und die Erde da, wo sie mit dem Golde

*) Poggendorff's Annalen XII. 479.

**) Kastner's Archiv. XIV. 253. Buchner's Repert. pag. 85.

in Berührung war, roth werde. **Buchner** hat die Ansicht, dafs sich dabei das Gold mit der Erde zu einer ternären Verbindung vereinigt habe, ähnlich denen aus Kohlenstoff und Wasserstoff mit derselben Portion Sauerstoff, so dafs also diese Verbindung in die Categorie der organischen Zusammensetzung übergehen würde. Gewifs wären aber mehrere und andere ähnliche Beispiele erforderlich, bevor man eine solche Meinung annehmen könnte. Ob in den Versuchen von **Buchner** das Gold sich wirklich, ohne Sauerstoff aufzunehmen, mit der Erde verbunden habe, hätte durch Erhitzung der rothen Verbindung in Wasserstoffgas näher untersucht werden müssen; warum sollte aber nicht eine solche Oxydation des Goldes in offner Luft und unter dem Einflufs einer kräftigen Salzbasis statt finden können? Uebrigens ist es bekannt, dafs Knallgold, mit Kieselmehl oder feinem Pulver von schwefelsaurem Kali innig gemengt und bis zur Reduction des Goldes erhitzt, nicht detonirt und eine rothe pulverige Masse zurückläfst, aus der das Salz durch Wasser, oder aus dem Kieselmehl das Gold durch Königswasser ausgezogen werden kann. Wäre die erwähnte Ansicht auf den Goldpurpur anwendbar, so dürfte dieser durch Glühen nicht verändert werden, wie es jedoch geschieht. Wiewohl vorher vollkommen löslich in Ammoniak, ist er es nachher nicht mehr, und die Farbe ist nun in die Nüance übergegangen, wie sie ein mechanisches Gemenge von metallischem Gold mit pulverförmigen Körpern hat.

Mengt man, nach **Buchner**, Goldblättchen mit Eisenspähnen, und glüht, so geht das Gold in die Eisenspähne, und setzt man immer wieder von

Neuem noch mehr Gold hinzu, so bekömmt man endlich eine rothe, aus Gold, Eisen und Sauerstoff bestehende Verbindung, aus der Schwefelsäure das freie Eisenoxyd auszieht und die ternäre rothe Verbindung zurückläfst.

Platin. Methode, dasselbe schmiedbar zu machen.

Aus der Kunst, das Platin schmiedbar darzustellen, hat man lange ein Geheimnifs gemacht, und mehrere der angegebenen Methoden verrathen deutlich, dafs sie wohl mehr theoretisch vorgeschlagen, als practisch erprobt sind. Nachdem man dieses Metall in so grofser Menge in den russischen Staaten aufgefunden hatte, wurde seine Bearbeitung in diesem Lande für die Besitzer desselben von Wichtigkeit, und in der That ist es damit ganz gut geglückt. Das Verfahren dabei ist folgendes *): Das Metall wird in Königswasser aufgelöst, mit Salmiak niedergeschlagen und der Platinsalmiak durch Erhitzen zersetzt. Der dadurch erhaltene Platinschwamm wird mit Salzsäure ausgekocht, dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Darauf wird er in eine runde Form von Eisen gelegt und kalt durch eine Schraubenpresse zusammengeprefst, wodurch das Metall Zusammenhang bekommt, und nun eine Scheibe oder einen Kuchen bildet. Dieser wird weifsglühend gemacht und in diesem Zustand noch einmal unter die Schraubenpresse gebracht, wodurch dann die Masse vollkommnen Zusammenhang und vollkommne Schmiedbarkeit erlangt.

Der berühmte Wollaston, dessen Tod im verflossenen Jahre für die Wissenschaften ein so grofser und frühzeitiger Verlust war, hatte schon vor sehr langer Zeit eine Methode aufgefunden,

*) Journal d'Odessa, 1827. No. 63.

um dem Platin Zusammenhang und Schmiedbarkeit zu ertheilen, die er aber nicht bekannt machte, weil ihre Ausführung ihm anfangs ein gar nicht unbedeutendes Einkommen verschaffte; das sich aber verminderte, sobald die Verarbeitung des Platins von Bréant in Frankreich in einem wirklich grofsen Maafsstabe begonnen wurde. Ganz kürzlich hat nun Wollaston seine Methode bekannt gemacht, und es ist ihm dafür, so wie überhaupt für den grofsen Vortheil, der den Chemikern schon seit dem Anfange dieses Jahrhunderts durch die von ihm ausgegangenen Instrumente von Platin geworden war, von der royal Society in London eine der goldenen Medaillen für 1828 zuerkannt worden. Wollaston's Verfahren *) ist fast dasselbe, wie das vorher erwähnte, welches sich vielleicht von einer unvollständig mitgetheilten Beschreibung der geheim gehaltenen englischen Methode herschreibt. Die Einmischung des Iridiums vermeidet Wollaston dadurch, dafs er das Platinerz in einem verdünnten Königswasser auflöst; er bereitet dann ebenfalls einen Platinschwamm, der aber bei einer gelinden Hitze zersetzt werden mufs, so dafs sich keine zusammenhängende Blättchen oder glänzende Metalltheilchen darin bilden können. Diese metallische Masse wird nun zuerst so vollständig wie möglich mit den Händen und darauf mit Wasser in einem hölzernen Mörser zerrieben, und zwar mit der Vorsicht, dafs keine Metalltheilchen so stark gedrückt werden, dafs sie Politur annehmen, weil sie sonst nachher nicht zusammenhaften würden. Die nasse Masse wird in eine glatte und etwas konische

*) Philosophical Magazin N. S. V. 77.

Form von Messing geschüttet, und darin anfangs gelinde und nachher, in dem Maafse als sie das Wasser verliert, stärker und zuletzt so stark zusammengeprefst, als man es vermittelst einer Schraubenpresse bewirken kann, welche eigens dazu von ihm erfunden ist. Die Masse wird darauf herausgenommen, und nach dem Trocknen in einem bedeckten Tiegel der strengsten möglichen Hitze ausgesetzt. Sie schrumpft dabei bedeutend zusammen; noch glühend, wird sie, anfangs gelinde, nachher stärker gehämmert, aber immer nur allein auf die Endfläche und nicht auf die Seiten; hierdurch erlangt sie Dichte und Schmiedbarkeit. Wenn man alle die mifsglückten Methoden liest, die gemacht worden sind, um dem pulverförmigen Metall seinen ersten Zusammenhang zu geben, so wundert man sich, dafs die rechte so einfach war und so nahe lag.

Reinigung des Platins.

Bei den Arbeiten, denen das Platin, wenn man es schmiedbar macht, unterworfen wird, werden zwar die meisten der dasselbe im Platinerze begleitenden Metalle abgeschieden; eines von diesen aber hat mit dem Platin so ähnliche Eigenschaften, dafs es in alle Niederschläge mit übergeht, und dieses ist das Iridium. Alles im Handel vorkommende Platin enthält mehr oder weniger davon, was zwar nicht zum Nachtheil des Platins ist, da es durch eine gewisse Menge Iridium mehr Festigkeit erlangt und den Reagentien besser widersteht; aber für den Chemiker ist es von Wichtigkeit, die beiden Metalle für sich in ihrer Reinheit erhalten zu können. Um von einem iridiumhaltigen Platin reines Platin zu bekommen, löst man das Metall in Königswasser auf, schlägt mit Chlorkalium nieder und zersetzt das gefällte Dop-

pelsalz mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kali's, bei einer zum Schmelzen des Salzes gerade hinreichenden Hitze. Bei dieser Zersetzung wird das Platin zu Metall reducirt, das Iridium aber in Oxyd verwandelt. Man zieht das Salz zuerst mit Wasser und darauf mit Salzsäure und Wasser aus, und behandelt dann die ausgewaschene Masse in gelinder Wärme so lange mit verdünntem Königswasser, als dieses noch etwas auflöst. Das Aufgelöste besteht nur aus Platin. Die Auflösung ist viel reiner gelb, als von gewöhnlichem Platin, und das durch Salmiak daraus niedergeschlagene Doppelsalz hat eine reine, sehr schöne gelbe Farbe; durch Glühen desselben erhält man reines Platin. Was vom verdünnten Königswasser nicht aufgelöst wurde, wird hernach mit einem concentrirteren, mit Kochsalz versetzten, behandelt, wodurch noch mehr Platin, aber iridiumhaltiges, ausgezogen wird. Der Grund hiervon ist der, daſs eine gewisse Menge Platin die Reduction von Iridium veranlaſst hat, und diese Legirung nun aufgelöst wird. Das Kochsalz wird zugesetzt, um die Auflösung, wenn es nöthig ist, ohne Bildung von Chlorür eintrocknen zu können. Das Unaufgelöste ist Iridiumoxyd, und enthält den gröſsten Theil des Iridiums. Die iridiumhaltige Auflösung wird nachher dem oben angegebenen Verfahren unterworfen.

Leitungsvermögen des Platins für die Wärme.

Fischer*) gibt an, daſs das Platin die Eigenschaft habe, bei einer höheren Temperatur, z. B. über +200° bis 250°, die Wärme sehr schlecht zu leiten, darunter aber ein eben so guter Wärmeleiter, wie andere Metalle, zu sein. Diese pa-

*) Kastner's Archiv XIV. 147.

radoxe Angabe will er dadurch beweisen, dafs man einen, an dem einen Ende glühend gehaltenen Platinspatel beliebig lange in der Hand halten kann, dafs er aber für die Hand zu heifs wird, sobald er aus dem Feuer genommen wird und zu erkalten anfängt. Nehmen wir an, die Temperatur, wobei das Platin am besten leitet, sei nach Fischer + 150°, so wird zwischen dem glühenden Ende und dem nicht erhitzten eine Stelle sein, welche diese Temperatur hat, und die also so gut, wie andere Metalle, z. B. wie Kupfer, leitet. Daraus folgt wiederum, dafs diese Stelle unaufhörlich weiter rücken mufs, und mit um so gröfserer Geschwindigkeit, je mehr Wärme sie von der einen zu der anderen Seite überfliefsen lassen kann.

Platinoxyd. Bekanntlich hat das Platin zwei Oxyde. Das Iridium, welches dem Platin so sehr analog ist, hat dieselben Oxyde, zugleich aber zwischen dem Oxyd und dem Oxydul eine intermediäre Oxydationsstufe, welche, nach einigen schon vor längerer Zeit von E. Davy angestellten Versuchen sich auch beim Platin zu finden schien, und zur Stütze dieser Meinung hatte ich in meinem Lehrbuch der Chemie (Th. II. pag. 178.) einen von mir angestellten analytischen Versuch mit dem bei der Behandlung des Platins mit kaustischem Kali sich bildenden Oxyde angestellt. Im Zusammenhang mit verschiedenen Versuchen über die Begleiter des Platins, hielt ich diesen Punkt einer näheren Ausmittelung werth. Ich versuchte daher, Platinpulver durch Glühen mit Kalihydrat und Salpeter zu oxydiren, und erhielt dadurch ein graugrünes, zugleich etwas gelbliches Oxyd, welches weder dem Oxydul noch dem Oxyd ähnlich war. Von

Salzsäure wurde es schwierig aufgelöst, und immer mit Hinterlassung von metallischem Platin, von dem es unbestimmt blieb, ob es gleich von Anfang nicht oxydirt oder erst während der Auflösung reducirt war. Ich vermischte deshalb das Doppelsalz von Chlorkalium mit einer syrupdicken Auflösung von Kalihydrat, und erhitzte das Gemenge. Die breiförmige Masse schmolz zu einem gelben Liquidum, entwickelte Wasser und trocknete endlich zu einer zinnoberrothen Masse ein. Die Temperatur war zuletzt bis zum anfangenden Glühen des Bodens vom Gefäſse gegangen. Wasser zog aus der Masse Chlorkalium aus und hinterlieſs ein gelbes Oxyd, welches beim Waschen als eine wenig gelbliche Milch durch das Filtrum durchzugehen anfing. Durch Zusatz eines Salzes oder von Salzsäure lieſs es sich von der alkalischen Flüssigkeit auswaschen. Dieses gelbe Oxyd war eine Verbindung von Platinoxyd mit Kali. Es ist in Salzsäure so schwerlöslich, daſs sich vermittelst verdünnter Säure daraus das meiste, jedoch nicht alles Kali in der Kälte ausziehen läſst. Von Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure wird es, wenigstens innerhalb einiger Stunden, nicht aufgelöst; aber beim Digeriren mit mäſsig starker Salzsäure wird es aufgenommen; und es bildet sich das Chlorid-Doppelsalz und freies Chlorid, wenn zuvor das Alkali weggenommen war. Eine andere Portion vom Gemenge des Chloridsalzes mit Kalihydrat wurde bis zum glühenden Fluſs im Platintiegel erhitzt. In der schmelzenden Masse war keine Gasentwickelung bemerkbar; aber nach dem Erkalten war die Masse nicht mehr roth, sondern schmutzig braungelb, ins Grüne ziehend. Nach dem Ausziehen mit Wasser verhielt sich

das Oxyd, wie das vorhergehende; es hatte aber einen deutlichen Stich ins Grüngelbe und war dunkler. Nach dem Auswaschen mit bloſsem Wasser wurde dieses Oxyd auf zweierlei Weise behandelt:

a) Bis zum Glühen erhitzt, gab es Wasser und Sauerstoffgas, die jedes besonders aufgefangen und dem Gewichte nach bestimmt wurden. Darauf wurde es in Wasserstoffgas geglüht, wobei sich Wasser bildete, und dieser Gewichtsverlust bestimmt. Der Rückstand war Kalihydrat und Platin, deren relative Gewichte ebenfalls bestimmt wurden. Durch mehrere solche Versuche ergab es sich, daſs der Sauerstoffgehalt des so gebildeten Oxyds auf keinen bestimmten Punkt zwischen Oxyd und Oxydul zu erhalten ist, sondern von der Stärke der Hitze und der Dauer des Glühens abhängt; daſs in dem ausgewaschenen Oxyde 5 At. Platin auf 1 Atom Kalium und auf eine Quantität Wasser enthalten sind, die mit dem Sauerstoffgehalt im Oxyde variirt; daſs durch Glühen des ausgewaschenen Oxyds Wasser und so viel vom Sauerstoff weggeht, daſs der Rückstand eine Verbindung von Oxydul mit dem Kali ist; und endlich, daſs die Menge dieses Sauerstoffs in allen meinen Versuchen mehr betrug, als mit dem Verhältniſs von 2 Atomen Platin auf 3 Atome Sauerstoff übereinstimmend ist.

b) Das ausgewaschene Oxyd wurde in mäſsig starker Salzsäure langsam und nach mehrstündiger Digestion aufgelöst. Die Auflösung war schön rothgelb, und setzte beim Erkalten Chlorid-Doppelsalz ab; durch Zusatz von Chlorkalium schied sich noch mehr aus, und aus der übrigen Flüssigkeit schoſs, während des freiwilligen Verdunstens,

stens, das von Magnus entdeckte, schöne rothe Chlorür-Doppelsalz an, welches ich bei den Salzen beschreiben werde. Die relativen Mengen von Chlorürsalz und Chloridsalz waren nie so, wie sie von zersetztem $\dddot{Pt}$ hätten sein müssen, unter der Voraussetzung, dafs eine diesem entsprechende Chlorverbindung nicht existirt, wie es jedoch beim Osmium und Iridium der Fall ist. Wiewohl diese Versuche nicht beweisen, dafs nicht ein Oxyd $=\dddot{\bar{Pt}}$ existiren könne, so zeigen sie doch so viel mit Sicherheit, dafs das mit Hülfe der Alkalien beim Glühen erhaltene Oxyd, je nach den verschiedenen Umständen bei der Bereitung, entweder reines Oxyd oder ein Gemenge von diesem mit Oxydul ist.

Platin und Kohlenstoff.

Fischer*) gibt an, dafs sich das Platin beim Glühen in der Flamme einer Spiritoslampe mit Kohlenstoff verbinde und schwerer werde. Er besitzt eine Platinschale, die auf diese Weise nach 10jährigem Gebrauch um 6 Gran an Gewicht zugenommen hat. Auch ich habe bemerkt, dafs ein iridiumhaltiges Platin Kohlenstoff aufnimmt, aber nicht so, dafs es schwerer, sondern im Gegentheil, dafs es leichter wurde, weil sich die Kohlenverbindung wie ein schwarzes Pulver auswendig ansetzt, nach dessen Wegnahme das Metall rauh und angefressen erscheint. Mit gewöhnlichen Platingefäfsen geschieht dies nicht. Meine Tiegel, die in der Flamme der Spiritnslampe unaufhörlich ein- und auswandern, nehmen nicht an Gewicht zu; im Gegentheil nehmen sie, wie es in Folge des Gebrauchs und der sorgfältigen Reinigung ganz natürlich ist, beständig an Gewicht ab.

*) A. a. O. pag. 148.

Iridium und Osmium.

Die zur Erreichung einer sicheren analytischen Methode für die Platinerze angestellten Arbeiten, deren ich im vorigen Jahresbericht, pag. 202., erwähnte, haben eine Untersuchung über die das Platin begleitenden Metalle veranlafst *), von der ich hier die hauptsächlichsten Resultate mittheilen will. — Das Iridium wird aus dem Osmium-Iridium auf folgende Art gewonnen: Man pulvert die Legirung so fein wie möglich, und schmilzt sie in einer Porzellanretorte mit Salpeter. Wenn kein Gas mehr entweicht, extrahirt man die Masse zuerst mit Wasser, decantirt die Auflösung, giefst frisches Wasser auf und decantirt es wieder, nachdem es sich geklärt hat. Diese Auflösungen sättigt man mit Salzsäure und destillirt auf die unten anzugebende Weise. Das in Wasser unlösliche vermischt man mit Salpetersäure und destillirt im Wasserbade, wobei viel Osmiumoxyd übergeht. Darauf setzt man Salzsäure zu und fährt mit der Destillation so lange fort, bis eine aus der (tubulirten) Retorte genommene Probe nicht mehr nach Osmium riecht, worauf man die meiste, jedoch nicht alle Säure abdampft. Die Masse wird mit Wasser vermischt und damit so lange gekocht, als sich noch etwas auflöst, (das Unlösliche wird von Neuem mit Salpeter behandelt). Die wäfsrigen Auflösungen werden filtrirt und abgedampft; hierbei schiefst ein schwarzes Salz in octaëdrischen Krystallen an. Es ist ein Doppelsalz von Chlorkalium und Iridiumchlorid. Aus diesem Salz läfst sich das Iridium entweder dadurch erhalten, dafs man es in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, wobei Salzsäure weggeht, und das Iridium,

*) K. Vet. Acad. Handl. 1828. pag. 25.

mit Chlorkalium gemengt, zurückbleibt, oder dadurch, daſs man das Salz durch Glühen mit seinem doppelten Gewicht kohlensaurem Kali zersetzt, die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salzsäure auszieht, und das hierbei zurückbleibende Iridiumoxyd auswäscht, zwischen einer Presse trocknet und dann in einem bedeckten Tiegel bis zum Weiſsglühen erhitzt. Es reducirt sich dabei von selbst und gibt metallisches Iridium in einem Stück von ziemlich bedeutender Cohärenz. Im Aeuſseren ist es dem Platin völlig gleich. Bei einer Temperatur, bei der Platin schmilzt, ist es völlig unschmelzbar; in der mit Sauerstoffgas angefachten Flamme einer Aetherlampe wird nicht die kleinste Spitze im mindesten abgerundet, und hält man es auf dem Ende eines thönernen Pfeifenstiels in dieses Feuer, so schmilzt der feuerfeste Thon rund um das Metall wie ein Fluſs, aber auf dem Metall ist kein Zeichen von Schmelzung oder Abrundung scharfer Kanten zu bemerken. Es ist daher zu vermuthen, daſs dasjenige Iridium, welches Children zum Schmelzen brachte, platinhaltig war. In Pulverform hat das Iridium ein spec. Gewicht von 15,863, in Stücken dagegen von 15,588, welche Verschiedenheit auf der Porosität des letzteren beruht. Wenn es platinfrei ist, wird es nicht von Säuren aufgelöst, selbst nicht von Gemischen von Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffsäure. Beim Glühen in der Luft oxydirt es sich nicht, wenn es nicht fein zertheilt und bei niedriger Temperatur durch Wasserstoffgas reducirt gewesen ist; aber auch dann oxydirt es sich nur unbedeutend.

Atomgewicht vom Iridium und Platin.

Iridium und Platin bilden mit Chlor und Chloralkalien Salze, die sich zwar in der Farbe unter-

scheiden, indem die einen schwarz und die anderen gelb sind; die aber ganz isomorph und ungefähr von gleicher Löslichkeit sind, und genau dieselben relativen Quantitäten der Bestandtheile enthalten. Bei den erneuerten Versuchen, die ich über das Atomgewicht des Platins vergleichungsweise mit dem des Iridiums anstellte, ergaben sich beide so gleich, daſs man die Abweichungen für Beobachtungsfehler halten kann. Das Atomgewicht wurde so bestimmt, daſs das Doppelsalz von Chlorkalium und dem Chlorid des Metalles so lange in Chlorgas erhitzt wurde, als sich noch Feuchtigkeit zeigte; dann wurde das Chlorgas durch trockne atmosphärische Luft ausgetrieben, das Salz gewogen und durch Wasserstoffgas reducirt. Der Gewichtsverlust war Chlor. Das Chlorkalium wurde in Wasser aufgelöst und sein Gewicht bestimmt; desgleichen das des ungelöst bleibenden Metalles, welches vor dem Wiegen in Wasserstoffgas geglüht wurde. Nach den so erhaltenen Data wurde das Atomgewicht nach der Formel $K\text{Ɛl} + Pt\text{Ɛl}^2$ oder $K\text{Ɛl} + Ir\text{Ɛl}^2$ berechnet. Es fiel zu 1233,427 aus, statt 1215,22, wie es frühere Versuche gegeben hatten.

**Oxyde vom Iridium.**

Das Iridium hat 4 Oxyde: Oxydul $= \dot{Ir}$, Sesquioxydul $= \overset{\cdots}{\overline{Ir}}$, Oxyd $= Ir$ und Sesquioxyd $= \overset{\cdots}{Ir}$. Das erste, zweite und vierte können isolirt dargestellt werden, nicht aber das dritte, welches nur in Salzform existirt. Das zweite ist vom gröſsten Bestand; es läſst sich ohne Zersetzung rothglühen, aber von Wasserstoffgas wird es bei gewöhnlicher Temperatur der Luft zersetzt. Das blaue Oxyd ist eine Verbindung von Oxydul und Sesquioxydul, gleichwie die blauen Oxyde von Wolfram und

Molybdän Verbindungen zweier Oxydationsstufen sind. Die Versuche, nach welchen man farblose Verbindungen des Iridiums annahm, haben zu einem unrichtigen Schlufs Veranlassung gegeben. Sie gründen sich darauf, dafs die stark färbenden Chloridverbindungen leicht zu dem weniger färbenden Chlorür reducirt werden. Die Oxyde erhält man durch Zersetzung der Chlorverbindungen mit Alkali.

Die Verbindungen des Iridiums mit Schwefel entstehen durch Zersetzung der Chlorverbindungen mit Schwefelwasserstoff. Sie sind in Salpetersäure leichtlöslich, und es entstehen dadurch schwefelsaure Oxydsalze. Sie lassen sich durch Glühen nicht so zersetzen, dafs reines Metall übrig bleibt, sondern werden dabei in basische schwefelsaure Salze umgewandelt. Die meisten Verbindungen des Iridiums mit Schwefel, auf nassem Wege dargestellt, sind in einem bedeutenden Grade in Wasser löslich. Schwefelverbindungen des Iridiums.

Beim Erhitzen von Iridium in Phosphorgas bildet sich, unter Feuererscheinung, graues Phosphoriridium. Auch mit Chlor vereinigt sich das Iridium direct, aber ohne Feuer. Die Verbindung ist ein graugrünes Pulver, Iridiumchlorür. Phosphoriridium.

Zum Kohlenstoff hat das Iridium eine sehr grofse Verwandtschaft. Hält man ein Stück Iridium in die Flamme einer Weingeistlampe, so bilden sich darauf grofse Auswüchse von einem rufsartigen, schwarzen und abschmutzenden Körper, welcher Kohlenstoffiridium ist. Ich löschte diese Substanz in Wasser ab und verbrannte sie, nachdem sie bei Glühhitze im luftleeren Raume getrocknet worden war; 100 Theile gaben hierbei 80,2 Theile Iridium, was $IrC^4$ entspricht. Der Kohleniridium.

Theil vom Iridium, welcher noch nicht rufsartig ausgewachsen ist, ist dennoch mit Kohlenstoff durchdrungen und in der Farbe verändert.

Osmium. Reduction. Zur Gewinnung des Osmiums wird das mit Salpeter geglühte Osmium-Iridium mit Säure im Wasserbade destillirt, wobei flüchtiges Osmiumoxyd theils mit dem Wasser übergeht, theils sich im Halse der Retorte sublimirt. Im Wasserbade mufs die Destillation defshalb geschehen, weil sowohl schwere, unaufgelöste Substanzen, als auch schwere neugebildete Salzkrystalle ein Stofsen in der Flüssigkeit veranlassen, sobald sie heifser wird. Die früher gebräuchlichen Methoden, das Osmium durch Metalle mit oder ohne Zusatz von Säure zu reduciren, geben nicht den ganzen Osmiumgehalt reducirt, sondern es bleibt dabei ein Rückstand von nicht gefälltem, gefärbtem Doppelsalz, und ohne Säure schlägt sich eine Verbindung von einem niedrigeren Osmiumoxyd mit dem Oxyde des fällenden Metalles nebst einer Portion reducirten Osmiums nieder. Auf folgende Art kann man das Osmium vollständig reducirt erhalten: Die Auflösung des flüchtigen Oxydes vermischt man mit Ammoniak in bedeutendem Ueberschufs, und erwärmt dann das Gemische in einer verkorkten Flasche bis zu + 40° bis 50°. Es ist anfangs gelb, fängt aber bald an, braun zu werden; man lüftet dann den Pfropfen und steckt ihn nur lose ein. Die Farbe wird immer dunkler, und es stellt sich eine gelinde Entwickelung von Stickgas ein. Die Flasche wird so lange in dieser Temperatur erhalten, als diese Gasentwickelung zu bemerken ist, und darauf dampft man die Flüssigkeit bis zur Verjagung alles freien Ammoniaks in einem offenen Gefäfse ab. Hierbei schlägt sich eine

dunkelbraune Verbindung von Osmium-Sesquioxydul mit Ammoniak nieder, die sich beim Erhitzen, ähnlich den Verbindungen der edlen Metalle mit Ammoniak und Sauerstoff, mit einer Art Decrepitation zersetzt. Man löst dieselbe in concentrirter Salzsäure auf, und dampft bei gelinder Wärme ab. Das schwarze, nicht im mindesten krystallinische Doppelsalz, wird mit etwas Salmiak zusammengerieben und in einer Retorte so lange erhitzt, als sich noch Salzsäuregas entwickelt, was nicht eher, als beim Glühen des Bodens der Retorte aufhört. Ohne Salmiak bläht sich die Masse stark auf und steigt leicht in den Retortenhals. Nach beendigter Operation bleibt das Osmium in Gestalt einer zusammenhängenden porösen Masse zurück, die vollkommnen Metallglanz, eine graue, ins Graublaue ziehende Farbe hat, und sich beim geringsten Druck leicht zerbröckelt.

Von besserem Zusammenhang erhält man das Osmium, wenn man über das flüchtige Oxyd langsam Wasserstoffgas leitet, und das gasförmige Gemenge beider dann durch eine glühende Röhre von Glas oder Porzellan leitet; das durch den Wasserstoff reducirte Metall setzt sich dabei in einer ordentlich zusammenhängenden, dichten, geschmiedetem Platin ähnlichen Masse ab, die in dünnen Blättchen elastisch ist, aber beim stärkeren Biegen zerbricht.

Das Osmium hat ungefähr 10 specifisches Gewicht. Es oxydirt sich nicht in der Luft, selbst nicht bei + 100°, wie man mit Unrecht angegeben hat; beim stärkeren Erhitzen entzündet sich das poröse und verbrennt zu flüchtigem Oxyd; in Sauerstoffgas geschieht dies mit Lebhaftigkeit, erfordert aber doch anfangende Glühhitze. Das

dichte oxydirt sich ohne Feuererscheinung; in beiden Fällen verflüchtigt es sich, wenn es rein war. Von kochender Salpetersäure wird das Osmium aufgelöst, und dadurch langsam in flüchtiges Oxyd verwandelt. Königswasser löst dasselbe nicht besser auf, weil die Chlorverbindungen in Berührung mit Wasser nicht bestehen können.

Atomgewicht des Osmiums. Das Osmium hat fast dasselbe Atomgewicht, wie Platin und Iridium, und gibt mit diesen isomorphe Verbindungen. Das Atomgewicht wurde durch Analyse des Doppelsalzes von Chlorkalium und Osmiumchlorid ($= K\,Cl + Os\,Cl^2$), vermittelst Wasserstoffgas, bestimmt. Das Atomgewicht ist 1244,22.

Osmium-oxyde. Das Osmium hat ganz dieselben Oxyde, wie das Iridium, und dazu noch ein fünftes, das flüchtige, welches man nach seinem Verhalten zu anderen Oxyden auch Osmiumsäure nennen kann. Die Oxyde des Osmiums können in fester Gestalt vermittelst Alkali aus den entsprechenden Chlorverbindungen abgeschieden werden. Sie sind nicht flüchtig, und verwandeln sich beim Glühen in verschlossenen Gefäſsen nicht in flüchtiges Oxyd und reducirtes Osmium, wie man wohl hätte vermuthen können. In offenen Gefäſsen oxydiren und verflüchtigen sie sich. Sie sind: Oxydul $= \dot{O}s$, Sesquioxydul $= \dddot{\overline{O}}s$, Oxyd $= \ddot{O}s$, Sesquioxyd $= \dddot{O}s$, und Bioxyd oder Osmiumsäure $= \ddddot{O}s$. Das Osmium bildet auch ein blaues Oxyd, welches aus einer Verbindung der beiden niedrigsten besteht und erhalten wird, wenn man eine Auflösung des Bioxyds mit schweflichter Säure vermischt und damit eine Weile in einer verkorkten Flasche stehen läſst. In Auflösung sieht es ganz aus, wie in Schwefelsäure aufgelöster Indigo.

Das Osmium vereinigt sich mit Schwefel sowohl auf trocknem als nassem Wege, und scheint eben so viele Schwefelungsstufen als Oxyde zu haben. Die auf nassem Wege hervorgebrachten niedrigeren sind mit gelber Farbe in Wasser etwas löslich. Die höchste fällt aus einer sauren Flüssigkeit vollkommen nieder. Im luftleeren Raum erhitzt, gibt sie Schwefel und verwandelt sich unter Feuerphänomen zu einer Verbindung von zwei Schwefelungsstufen, die 2 Atome Metall auf 5 At. Schwefel enthält, und durch Glühen in Wasserstoffgas nur mit großser Schwierigkeit zu zersetzen ist. Schwefelosmium.

Es verbindet sich auf trocknem Wege auch mit Phosphor. Die Verbindung sieht wie Osmium aus, verflüchtigt sich aber nicht beim Glühen, sondern hinterläfst basisch phosphorsaures Osmiumoxydul. Phosphorosmium.

Mit Chlor vereinigt sich das Osmium beim Erhitzen sowohl zu Chlorür als zu Chlorid, die ich bei den Salzen anführen werde.

Meine späteren Versuche über das Rhodium haben gezeigt, dafs dieses Metall nicht so viele Oxydationsstufen hat, als ich aus einer früheren Untersuchung geschlossen hatte. Sein Atomgewicht ist daher auch bei den späteren Versuchen ganz anders ausgefallen. Sein Atomgewicht wurde auf ähnliche Weise, wie bei den vorhergehenden Metallen, durch Analyse der von diesem Metalle gebildeten rothen Doppelsalze mit Kalium und Natrium bestimmt. Dabei ergab es sich, dafs in dem Natriumdoppelsalz beide Salze gleich viel Chlor enthalten, dafs aber in dem Kaliumsalz das Rhodiumchlorid $1\frac{1}{2}$ mal so viel als das Chlorkalium enthält. Dies, verglichen mit dem Umstand, dafs Rhodium.

in dem Oxydhydrat der Sauerstoff des Wassers ¼ von dem des Oxyds ist, veranlaſste die Annahme, daſs in den rothen Salzen das Rhodium mit 3 Atomen Chlor verbunden sei, woraus für diese Salze die Formeln $KCl^2 + RCl^3$ und $3NaCl^2 + 2RCl^3$ folgen, und daraus folgte das Atomgewicht des Rhodiums = 651,38.

Oxyde vom Rhodium.

Der Fehler in meinen älteren Versuchen lag darin, daſs ich die Verbindung, die man erhält, wenn man das durch Schmelzen mit Kali und etwas Salpeter oxydirte Rhodium, nach dem Auswaschen mit Salpetersäure, mit Salzsäure behandelt, als ein Chlorür betrachtete, und zwar darum, weil diese Verbindung mit Salzsäure Chlor entwickelte, und bei fortgesetztem Kochen ihr Ansehen veränderte. Wie es sich nachher zeigte, kommt das Chlor von Salpetersäure und die Farbenveränderung von der vollständigen Entfernung des Alkali's. Ich kannte damals noch nicht die vortreffliche Methode, in gewogenen Glasgefäſsen in einem Strom von Wasserstoffgas zu glühen, wobei sich alle Producte aufsammeln und untersuchen lassen, sondern ich reducirte das vermeintliche Chlorür in einem Platintiegel im Kohlenfeuer, und brachte das Entwichene als Chlor in Rechnung. Bei den nun angestellten Versuchen offenbarte sich der Irrthum sogleich; denn das vermeintliche Chlorür gab bei der Reduction nur Wasser, und zeigte sich als das Hydrat desselben Oxydes, welches durch Zersetzung der rothen Salze mit Alkali erhalten wird, dessen Unlöslichkeit in Alkali aber in diesem Falle eine groſse Sonderbarkeit ist, da das aus den Salzen niedergeschlagene sich sehr leicht auflöst.

Als feines Pulver oxydirt sich das Rhodium

beim Glühen, es nimmt sehr rasch an Gewicht zu, bis die Gewichtszunahme ungefähr $\frac{2}{3}$ vom Sauerstoffgehalt des vorhergehenden Oxyds beträgt, d. h. bis 100 Th. Metallpulver 15 oder etwas darüber an Gewicht gewonnen haben; darauf aber geht dies langsamer, bis endlich 100 Th. Metall um 18,25 zugenommen haben, worüber hinaus aber die Zunahme nicht geht. Dies stimmt nicht mit der Zusammensetzung des eben erwähnten Oxydes überein, und zeigt an, dafs das Rhodium, gleich dem Eisen, bei der Oxydation in der Luft eine Verbindung von zwei Oxyden bildet. Die hier erhaltene stimmt mit der Formel $3\dot{R} + \dddot{R}$ überein; aus diesem Grunde schliefse ich, dafs das Rhodium zwei Oxyde habe, ein Oxydul $= \dot{R}$, und ein Oxyd $= \dddot{R}$. Diese beiden scheinen sich überdem in mehreren Verhältnissen vereinigen zu können. Ich versuchte es vergebens, mit Chlor oder Sauerstoff Verbindungsstufen des Rhodiums hervorzubringen, die über denen, mit seinen rothen Salzen proportionalen, lägen.

Ein Umstand, der mir bei diesen Untersuchungen auffiel, war folgender: Iridium und Osmium bilden rothe Salze, die mit den Rhodiumsalzen grofse Analogie haben. Ich habe dieselben übrigens nicht so genau untersucht, dafs ich wüfste, ob sie damit isomorph sind oder nicht. In diesen sind die Atome von Chlor 6. Platin, Iridium und Osmium haben fast gleiche Atomgewichte, das von Rhodium ist ungefähr nur halb so grofs (denn $651,38 \times 2 = 1302,76$). Nimmt man dann an, dafs die Oxydule der drei ersteren Metalle 2 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff enthalten, so wiegt das Atom blofs halb so viel, und man hätte

616,713 für Iridium und Platin, 622,11 für Osmium, und 651,38 für Rhodium. Indessen, damit diese Vergleichung nicht wichtiger erscheine, als sie es in diesem Augenblick verdient, muſs ich Folgendes anführen: Die Sesquioxydule des Iridiums und Osmiums wären dann aus 4 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt, ein Verhältniſs, welches bis jetzt ohne Beispiel ist. Man könnte sie wohl als Verbindungen zweier Oxyde unter sich, $\dot{\bar{R}} + 2\dot{R}$, betrachten; wenn diese aber auch zwischen sich mit Säuren Doppelsalze geben, so verbinden sich doch Doppelsalze aus zwei Oxyden, so viel wir bis jetzt wenigstens wissen, niemals mit einem dritten Salz zu Doppelsalzen. Ferner ist das Atomgewicht des Palladiums, welches mit Platin und Iridium isomorphe Verbindungen bildet, fast gleich dem des Rhodiums, und wie man es auch nehmen mag, so bleibt es immer halb so groſs wie das des Platins, wodurch der Werth der Approximation zwischen dem Atomgewichte von Rhodium und Iridium bedeutend vermindert wird. Ferner ist in den Chlorür-Doppelsalzen dieser Metalle der Chlorgehalt in den beiden mit einander verbundenen Salzen gleich, in den Chlorid-Doppelsalzen aber ist der Chlorgehalt im Chloride doppelt so groſs, als im anderen Salz. Wenn in diesen Verbindungen das electronegative Element als Einheit einginge, und die Atome des electropositiven sich verdoppelten, so müſsten, meine ich, die relativen Quantitäten des unveränderten Elementes unverändert bleiben; bei demjenigen aber, dessen Atomenzahl sich verdoppelt, muſs auch die Verdoppelung in den Verbindungen bemerkbar sein, und in Folge hiervon müſste, im Fall die vorhergehenden Zweifel ge-

gründet wären, das Verhältniſs zwischen den Metallen in diesen Salzen nicht dasjenige sein, welches vorzugsweise unverändert bleibt.

Palladium.

Auch das Palladium ist ein Gegenstand dieser Untersuchungen gewesen. Es ergab sich dabei, daſs dieses Metall dieselben Verbindungsstufen wie das Platin hat, und daſs die bis jetzt bekannt gewesenen Verbindungen desselben dem Oxydul und Chlorür des Platins entsprechen und damit isomorph sind.

Das Atomgewicht des Palladiums, auf analoge Weise wie das der vorhergehenden bestimmt, ist 665,784.

Neue Oxydationsstufe des Palladiums.

Das Palladium hat zwei Oxyde, ein Oxydul $= \dot{Pd}$, und ein Oxyd $= \ddot{Pd}$. Das letztere erhält man, indem man das Doppelsalz von Chlorkalium und Palladiumchlorid, $= KCl + PdCl^2$, dessen Bereitung ich unter den Salzen anführen werde, durch Digestion mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali zersetzt. Dieses Oxyd ist braun, löst sich sehr schwierig und mit gelber Farbe in Sauerstoffsäuren auf, und entwickelt mit verdünnter Salzsäure Chlor, regenerirt aber mit der concentrirten Chlorid. Dasselbe ist, so wie seine proportionalen Chlorverbindungen, früher nicht bekannt gewesen.

Vereinigung von Silber mit Gold ohne Schmelzung.

Prinsep*) hat folgende Thatsache berichtet: Ein Streifen von reinem Silber wurde auf einen Streifen von reinem Golde gelegt, und beide bis zum anfangenden Schmelzen des Silbers erhitzt. Das nach dem Herausnehmen zusammenhängende Stück wurde nun der Länge nach zu einer schmalen Feder ausgewalzt, die zu thermometrischen

*) Poggendorff's Annalen XIV. 526.

Versuchen als Index an einer Stange befestigt war, die queer durch einen Ofen ging. Die Temperatur der Feder stieg nie über +370° oder den Schmelzpunkt des Bleies. Nach einiger Zeit fand man das Silber tief in die Masse des Goldes eingedrungen, welches letztere seine gelbe Farbe verloren und da, wo es am wenigsten verändert war, die grünliche Farbe einer Legirung von Gold und Silber angenommen hatte. Diese Durchdringung eines festen Körpers von einem anderen, ohne vorhergehende Schmelzung, ist ungefähr von derselben Beschaffenheit, wie das Eindringen des Kohlenstoffs in Eisen, Palladium, Iridium u. a. bei hoher, jedoch weit vom Schmelzpunkt dieser Metalle entfernter Temperatur.

Probirung des Silbers vermittelst des electromagnetischen Multiplicators.

Oersted *) hat gezeigt, dafs ein guter electromagnetischer Multiplicator mit doppelter Nadel, und an einem Haare oder an ungesponnener Seide aufgehängt, zwischen zwei Stücken Silber, die sich nur um ein Procent Kupfergehalt unterscheiden, so deutliche Zeichen von erregter Electricität gibt, dafs man dieses Mittel als eine zuverlässigere Probirungsart, als die gewöhnlichen Probirnadeln mit Probirstein sind, anwenden kann. Man läfst sich hierzu Probirstreifen von verschiedener Löthigkeit machen, und vergleicht mit diesen die Probe auf die Weise, dafs auf den Probirstreifen ein dünner, in Salzsäure getauchter, wollener Lappen gelegt, und die Probe dann in Berührung mit der Säure und dem Leitungsdrath des Multiplicators gebracht wird. Die Abweichung der Magnetnadel zeigt nun, ob die Probe löthiger ist, als der Probirstreifen; man probirt dann mit anderen, bis

*) Jahrb. der Chemie und Physik. 1828. I. 10. u. 14—26.

man den von gleicher Löthigkeit gefunden hat, wo dann alle Abweichung der Magnetnadel verschwindet. Man muſs sich indessen hierbei vor derselben Ursache zu Irrthum, die auch bei den Probirnadeln vorkommt, zu bewahren suchen, daſs nämlich die zu probirende Legirung vorher auf der Oberfläche durch die Säure Kupfer verloren hat, so daſs sie also da feiner ist, als inwendig. Ein anderer, bei Anwendung des electromagnetischen Multiplicators möglicher Fehler, beruht auf der ungleichen Politur und Gröſse der metallischen Oberflächen, welcher letztere Miſsstand schwer zu beseitigen ist, wenn die Oberfläche der Probe nicht eben ist. Nimmt man statt Säure eine verdünnte Auflösung von kaustischem Kali in Wasser, und bekommt dabei ein verschiedenes Resultat, so zeigt dies an, daſs nicht bloſs Kupfer das legirende Metall ist, sondern daſs zugleich Messing vorhanden ist, indem die Kaliauflösung die messinghaltige Probe so positiv gegen den Probirstreifen macht, daſs jene bedeutend geringer erscheint, als sie ist. Dies ist besonders in hohem Grade der Fall, wenn das Metallgemische Arsenik enthält, wenn z. B. das sogenannte weiſse Metall in der Legirung enthalten ist. Diese vorgeschlagene Probirungsart ist in wissenschaftlicher Hinsicht besonders interessant, und es gibt gewiſs Fälle, wo sie sich mit Vortheil anwenden läſst; aber ich zweifle sehr, daſs dabei die Ursachen zu Irrthümern je so vermieden werden können, daſs es ein Instrument in den Händen der Goldarbeiter werde, was Oersted für möglich hält.

Neue Art, Knallsilber zu machen.

Mitscherlich *) hat eine sehr einfache Me-

*) Poggendorff's Annalen XII. 143.

thode angegeben, um Knallsilber darzustellen, dessen von Berthollet angegebene Bereitungsweise etwas umständlich war. Man löst bis zur völligen Sättigung ein Silbersalz in kaustischem Ammoniak auf und setzt kaustisches Kali im Ueberschuſs zu. Das Knallsilber fällt sogleich nieder und setzt sich beim Verdunsten der Flüssigkeit und Verflüchtigung des Ammoniaks noch vollständiger ab.

Löslichkeit des Silbers in Eisenoxydsalzen.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, daſs sich Silber beim Digeriren mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in dieser auflöst und sich beim Erkalten wieder niederschlägt, indem nämlich das Eisensalz anfangs in Oxydulsalz und nachher wieder in Oxydsalz übergeht. Wetzlar*) hat gezeigt, daſs sich dabei das Silber nicht vollständig niederschlägt, und dies besonders dann der Fall ist, wenn die Auflösung überschüssige Säure enthält, und die Ausfällung des Silbers selbst ganz verhindert wird, wenn dieser Ueberschuſs groſs ist. Kalte Schwefelsäure löst das Silber nicht auf, setzt man aber einige Tropfen schwefelsaures Eisenoxyd zu, so löst sich das Metall in Kurzem und ohne Erwärmung auf. — Mitunter wird angegeben, Salzsäure könne Silber auflösen. Dies findet nicht statt, wenn die Säure rein und die Luft ausgeschlossen ist. Nach Wetzlar gründet sich jene Angabe auf Versuche mit einer Säure, die Eisenchlorid enthielt, eine Verunreinigung, die ganz gewöhnlich ist.

Silberpurpur.

Frick**) hat die Bereitung einer purpurfarbenen, unlöslichen Verbindung von Zinnoxyd und Silber-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. II. 94.

**) Poggendorff's Annalen XII. 285.

Silberoxyd angegeben, die man Silberpurpur nennen könnte. Er wird auf folgende Art erhalten: Man verdünnt 4 Loth reine Salpetersäure von 1,10 spec. Gewicht mit 27 Loth destillirtem Wasser in einer nur bis zu ¾ damit anzufüllenden Flasche. Nun bringt man 1 Loth in feine lange Dräthe geschnittenes Zinn hinein, und stellt die Flasche im Winter in ein ungeheiztes Zimmer, oder im Sommer in einen Eimer mit kaltem Wasser, welches man erneut, sobald es lau zu werden anfängt. Alle halbe Stunde wird die Flasche umgeschüttelt. Nach 24 Stunden wird das Klare sorgfältig abgegossen, und mit 16 Pfund 28 Loth reinem Wasser vermischt. Ist die Zinnauflösung trübe, so taugt sie nichts. Darauf löst man 30 Gran reines Silber in Salpetersäure auf und dampft den Ueberschufs von Säure ab. Das Silbersalz löst man in 30 Loth Wasser auf. Zugleich hält man ein Gemische von 180 Gran reiner concentrirter Schwefelsäure mit 7½ Loth Wasser bereit. Nun giefst man die Silberauflösung in die Zinnauflösung, die sogleich gelb, darauf dunkler, purpurbraun und undurchsichtig wird. So wie man sieht, dafs die Farbe nicht dunkler wird, giefst man die Schwefelsäure hinzu, wodurch sich die Masse scheidet und der Silberpurpur abfiltrirt werden kann. Ohne Schwefelsäure schlägt er sich nicht nieder, sondern verliert bald seine Farbe. Dieser Purpur ist von geringer Beständigkeit, selbst das Auswaschen verändert seine Farbe. Auch färbt er nicht die Glasflüsse. Für was man ihn halten soll, ist schwer zu sagen.

Soubeiran hat mehrere Methoden untersucht, wodurch man das Quecksilber aus seinen Salzen in metallischer Gestalt abscheidet, und findet fol- Quecksilber. Abscheidung desselben in metallischer Gestalt.

gende als dem Zwecke am vollkommensten entsprechend*). Man löst das zu untersuchende abgewogene Quecksilbersalz in seinem 50- bis 60fachen Gewichte Salzsäure auf, erhitzt zum Kochen und legt eine hinreichende Menge von Krystallen von Zinnchlorür hinein. Das sich reducirende Quecksilber sammelt sich in einer Kugel an, die man nach Abgiefsung der Flüssigkeit abwaschen und wiegen kann. Soubeiran scheint die längst bekannte Methode, diese Zersetzung eben so sicher vermittelst der niedrigeren Säuren des Phosphors zu bewirken, entgangen zu sein.

Kupfer. Veränderung in Ammoniakgas.

Es ist eine bekannte Entdeckung von Thénard, dafs Kupfer, in einem, mehrere Stunden lang anhaltenden Strome von Ammoniakgas bis zum Glühen erhitzt, seine Farbe verändert, gelb oder weifsgrau, und spröder als Glas wird. Nach Thénard nimmt es hierbei nicht bemerkenswerth an Gewicht zu, und man hält diese Erscheinung mehr für eine Veränderung in der Aggregation, als für eine chemische. Neuerlich ist Thénard's Versuch von Savart **) wiederholt worden; derselbe fand, dafs 28,86 Grm. Kupfer in 4 Stunden so viel an Gewicht zunahmen, dafs es nachher 28,965 Grm. wog, d. h. das Kupfer hatte um $\frac{1}{275}$ an Gewicht zugenommen. Eisen, auf dieselbe Art behandelt, hatte um $\frac{1}{100}$ zugenommen, war spröde geworden und hatte feinkörnigen und dunklen Bruch bekommen. Was diese Metalle hierbei aufgenommen hatten, war nicht auszumitteln. Savart erinnert hierbei an Davy's und meine Vermuthungen über ein metallisches Radical im Ammoniak,

*) Journal de Pharmacie XIV. 18.

**) Annales de Chimie et de Physique. XXXVII. 326.

welches sich hierbei mit dem Metalle verbunden haben könnte. Eher sollte man glauben, es sei eine Verbindung von Stickstoff mit Kupfer, oder von Stickstoff und Wasserstoff in einem anderen Verhältnisse als im Ammoniak, analog dem Verhalten des Kaliums zum Ammoniak. Savart's Versuche veranlafsten mich, Kupferoxyd durch Ammoniakgas bei gelinder Hitze zu zersetzen, um zu sehen, ob sich vielleicht Kupfer und Stickstoff im Statu nascenti mit einander vereinigten. Allein das erhaltene Kupfer hatte alle Eigenschaften des reinen und genau das Gewicht, welches dem angewandten Oxyde entsprach.

Phosphorkupfer

Ich habe schon pag. 70. Rose's Versuche über das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases zu Auflösungen von Kupferoxydsalzen erwähnt. Ein analoger Versuch ist von Landgrebe angestellt worden *). Er fand, wie Rose, dafs die Auflösung nur schwierig zersetzt werde, und eine lange Einwirkung nöthig sei, um nur einige Menge vom Niederschlage zu bekommen. Dieser Niederschlag ist schwarz und weich, etwas leichter schmelzbar als reines Kupfer, und gibt dabei einen weifsen harten und spröden Regulus. Nach Landgrebe's Analyse besteht er aus 63,38 Th. Kupfer und 36,72 Phosphor. Nimmt man an, das Phosphorwasserstoffgas habe sich mit dem Kupferoxyd so zersetzt, dafs sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, und der Phosphor mit dem Kupfer vereinigt hat, so könnte dieses Phosphorkupfer nicht mehr als 33,06 Phosphor enthalten haben, und da nach Rose's Versuchen die Flüssigkeit freie Phosphor-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. II. 464.

säure enthält, so müſste der Phosphorgehalt noch geringer sein.

Blei. Verhalten des Oxyds zu Wasser.

Wetzlar*) hat Versuche über das Verhalten des Bleies zu reinem Wasser angestellt. Schon Guyton Morveau hatte angegeben, daſs reines Wasser das Blei oxydire und dadurch alkalisch werde, daſs aber Wasser, welches Spuren von Salzen enthalte, dasselbe nicht angreife. Wetzlar hat diese Angabe bestätigt, zugleich aber fand er, daſs beim Filtriren des Wassers der gröſste Theil des Bleioxyds auf dem Filtrum bleibt, und daſs die klare Flüssigkeit so wenig Bleioxyd aufgelöst enthält, daſs sie nicht mehr reagirt und von Schwefelwasserstoffgas kaum mehr gefärbt wird. Dagegen löst sich das durch gehöriges Erhitzen von basisch salpetersaurem Bleioxyd erhaltene Oxyd beim Umschütteln mit Wasser in so bedeutender Menge darin auf, daſs man eine alkalisch reagirende und süſslich zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit bekommt, die beim Filtriren ihren Bleigehalt nicht verliert, und das empfindlichste Reagens für Kohlensäuregas ist, was es gibt. Sie wird von schwefelsauren und salpetersauren Salzen, so wie auch von Kochsalz, gefällt. — Aber ist es wohl sicher, daſs dieses auflösliche Bleioxyd absolut frei von Salpetersäure war?

Löslichkeit der Mennige in Essigsäure.

Fischer**) hat bemerkt, daſs Mennige von concentrirter Essigsäure zu einer klaren farblosen Flüssigkeit aufgelöst wird, die sich bei einem Ueberschuſs von Säure in verschlossenen Gefäſsen unverändert erhält. Von Wasser wird sie, unter Fällung von braunem Superoxyd, zersetzt. Als ich

*) A. a. O. III. 324.

**) A. a. O. II. 124.

diesen Versuch wiederholte, verwandelte sich, mit weniger Säure, die Mennige in ein farbloses Salz, aber von mehr Säure wurde sie aufgelöst. In der Wärme fiel braunes Oxyd ohne Verdünnung nieder. Dieses Verhalten scheint anzuzeigen, daſs die Mennige nicht, wie Einige vermuthen, eine Verbindung von zwei Oxyden ist.

Wirkung des Bleioxyds auf Schwefelmetalle beim Schmelzen.

Berthier*) hat eine Untersuchung über die Producte von der Zusammenschmelzung der Schwefelmetalle mit Bleioxyd angestellt. Bekanntlich kommen Gold und Silber mit Schwefelmetallen gemengt oder verbunden vor, und besonders wird in ihnen das Silber sehr hartnäckig zurückgehalten, so daſs es von Wichtigkeit ist, die letzten Atome von Schwefelmetall zerstören zu können. Dies gab die Veranlassung zu Berthier's Versuchen. Mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle bildet sich schwefelsaures Alkali, und das Blei wird reducirt; aber mit denen der übrigen entsteht schweflichte Säure, und wenn die Menge des Bleioxyds nicht zur Zerstörung des ganzen Schwefelmetalles hinreicht, so bekommt man reducirtes Blei und eine Schlacke, die aus einer Verbindung vom Oxyd des Metalles mit Bleioxyd besteht, die dann mit dem Schwefelmetall zusammengeschmolzen ist. Daraus sieht man, daſs wenn man Bleioxyd mit dem Oxyd eines anderen Metalles in einem gewissen Verhältnisse vereinigt, es dann nicht mehr von Schwefelmetallen zersetzt wird; so z. B. Bleioxyd und Kupferoxyd, die beide für sich die Schwefelmetalle oxydiren, verlieren diese Wirkung ganz, wenn sie in einem gewissen Verhältnisse mit einander verbunden sind. Die von ihm untersuchten Schwe-

*) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 234.

felmetalle und die zu ihrer vollständigen Zersetzung erforderlichen Quantitäten von Bleioxyd (Glätte) sind: Schwefelkupfer, welches sein 25faches Gewicht Bleioxyd bedarf; Schwefelquecksilber, Zinnober, der sein 10faches Gewicht braucht und bei einer geringeren Menge eine durchaus nicht flüchtige Quecksilberverbindung in der Schlacke gibt; Schwefelwismuth braucht 20; Schwefelmolybdän 60; Schwefelmangan 30; Magnetkies 30; Schwefelkies 50; Kupferkies 30; Blende 25; Mussivgold 25 bis 30; Schwefelantimon 25; Auripigment 210; und endlich Bleiglanz, der nicht mehr als 1,865 Bleioxyd oder gleiche Atomgewichte braucht.

Schwefelblei. Bredberg*) hat gezeigt, daſs das Blei, auſser der schon bekannten Schwefelungsstufe, noch zwei niedrigere habe. Die eine davon ist $Pb^2S$, und die andere $Pb^4S$. Die erstere erhält man durch ¼stündiges Zusammenschmelzen von 25 Th. Schwefelblei (PbS) mit 21,6 Th. fein gekörntem Blei unter einer Decke von Boraxglas. Im Bruche ist dieses Schwefelblei blättrig krystallinisch, und so weich, daſs es sich unter dem Hammer bedeutend ausplatten läſst, ehe es reiſst. Das andere wurde erhalten, als ein gleiches Gemische ohne Borax geschmolzen, und unter dem oxydirenden Zutritt der Luft ausgegossen wurde. Es ist im Bruche feinkörnig, dabei noch geschmeidiger als das vorige, und läſst sich schneiden. Er hat ferner gezeigt, daſs die unter dem Namen Bleistein, Kupferrohstein, Dünnstein u. a. bekannten metallurgischen Producte, die erste Schwefelungsstufe des Eisens, FeS, in richtigen chemischen Propor-

*) K. Vet. Acad. Handl. 1828. 126.

tionen mit der ersten jener niedrigeren Schwefelungsstufen des Blei's, $Pb^2S$, ferner mit $Cu^2S$, und vielleicht auch mit einer entsprechenden, jedoch nur hypothetisch angenommenen und nur als Spur vorhandenen Schwefelungsstufe des Zinks verbunden enthalten. Er hat eine grofse Anzahl von Analysen über solche Hüttenproducte mitgetheilt, und hat gezeigt, dafs sie sich alle auf folgende Formeln hinführen lassen (worin R Kupfer, Blei und Zink zusammen bedeuten) $\overset{\prime}{\mathrm{R}} + \overset{\prime}{\mathrm{Fe}}$, $\overset{\prime}{\mathrm{R}}^2 + \overset{\prime}{\mathrm{Fe}}$, $\overset{\prime}{\mathrm{R}}^3 + \overset{\prime}{\mathrm{Fe}}$, $\overset{\prime}{\mathrm{R}}^6 + \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$, $\overset{\prime}{\mathrm{R}} + 2\overset{\prime}{\mathrm{Fe}}$, $\overset{\prime}{\mathrm{R}}^3 + \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$. — Diesem ersten Versuche zu einer wissenschaftlichen Erforschung der chemischen Natur dieser Verbindungen hat die Akademie der Wissenschaften einen ihrer jährlichen Preise zuerkannt.

Phosphorblei und Phosphorzink.

Landgrebe *) hat Phosphorblei und Phosphorzink hervorgebracht, indem er Phosphor auf die schmelzenden Metalle warf. Beide sahen wie die reinen Metalle aus, das Phosphorzink aber roch beim Feilen nach Phosphor. Sie scheinen nur sehr wenig Phosphor enthalten zu haben. Nach seiner analytischen Methode fand er im Zink $9\frac{1}{2}$, und im Blei $3\frac{1}{8}$ pC. Phosphor.

Mangan. Sein Atomgewicht.

Turner, von dem wir eine sehr verdienstvolle Arbeit über die natürlichen Oxyde des Mangans haben, hat auch das Atomgewicht des Mangans näher zu bestimmen gesucht **). Er fand dasselbe bedeutend leichter, als ich es in meinen Tabellen angegeben habe. Der Versuch, auf welchen sich das in diesen angegebene Atomgewicht gründet, war zu einer Zeit angestellt, wo man an die mul-

*) A. a. O. II. 460.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 211.

tipeln Proportionen noch nicht dachte *), und bestand in der Bestimmung der Gewichtszunahme, die durch Oxydation einer abgewogenen Quantität Mangan mit Salpetersäure, Eintrocknen und gelindes Glühen erhalten wurde. Es war noch nicht bekannt, dafs durch zu starkes Glühen das Oxyd zu Oxyd-Oxydul reducirt werden kann. Von 0,5075 Gr. Mangan erhielt ich 0,7225 Gr. Oxyd. Das darnach berechnete Atomgewicht des Mangans ist 355,79. Ein späterer Versuch von Arfvedson **), wo er 1,508 Gr. Chlormangan durch salpetersaures Silber zersetzte, und 3,408 Gr. Chlorsilber erhielt, gab das Atomgewicht zu 351,56. Turner erhitzte Chlormangan bis zum Schmelzen in Salzsäuregas, und bekam von 12,47 Gran Chlormangan 28,42 Gran geschmolzenes Chlorsilber, wodurch er 344,626 als Atomgewicht bekam. Diese Abweichungen veranlafsten mich ebenfalls, das Atomgewicht dieses Metalles näher zu bestimmen. Ich verfuhr ganz so wie Turner, wandte aber nicht so kleine Quantitäten an, weil sonst die Beobachtungsfehler auf zu grofse Theile des Ganzen fallen. Ich nahm 4 Gramm geschmolzenes Chlormangan, und erhielt als Atomgewicht bei einem Versuche, 345,84, und bei einem anderen 345,96. Bei Versuchen mit schwefelsaurem Manganoxyd erhielt ich das Atomgewicht einmal zu 346,03, und ein anderes mal zu 346,29. Auch Turner untersuchte die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes, und nach seinen Versuchen wäre das Atomgewicht 351,56. — Diese Versuche zeigen demnach, dafs das Atom des Mangans leich-

*) Afhandl. i Fysik etc. III. 149.

**) A. a O. VI. 236.

ter ist, als ich es in den Tabellen angegeben habe. Turner, der nach der englischen Art Alles mit Zahlen rechnet, die nach geraden Multipeln vom doppelten Atomgewicht des Wasserstoffs gerundet sind, macht das Atomgewicht des Mangans = 28,0, was nach der englischen Rechnungsweise 350 wird. Dies kommt indessen daher, dafs man in England das Atomgewicht des Chlors zum 36fachen des Wasserstoffs rechnet, während die Versuche es nicht höher als 35,47 geben. Nach allem dem glaube ich, kann man das Atomgewicht des Mangans mit einiger Sicherheit zu 345,9 annehmen, oder 27,72 für diejenigen, welche nach dem doppelten Atomgewicht des Wasserstoffs rechnen.

Manganoxyd-Oxydul.

Pfaff*) gibt an, dafs beim gelinden Erhitzen von Manganoxydul ein schwarzes Manganoxyd-Oxydul entstehe, welches er für eine Zwischenstufe zwischen dem Oxydul und dem braunen Oxyd-Oxydul hält. Auch ich habe diese Erscheinung beobachtet, hielt sie aber für eine Umwandlung in Oxyd, welches zur Reduction zu Oxyd-Oxydul einer stärkeren Hitze bedarf; denn es ist gewifs, dafs sich das Oxydul bei einer sehr gelinden Erhitzung dem gröfsten Theil nach zu Oxyd verbrennen läfst.

*Salze.* Isomorphie der schwefels., selens. und chroms. Salze.

Mitscherlich**) hat einige von den Beispielen angeführt, die beweisen, dafs die drei gleichförmig zusammengesetzten Säuren, Schwefelsäure, Selensäure und Chromsäure, mit denselben Basen isomorphe Salze hervorbringen, so oft die Salze wasserfrei sind oder eine gleiche Atomenzahl von Krystallwasser enthalten. Unter diesen Beispielen

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. II. 122.

**) Poggendorff's Annalen XII. 137.

sind begriffen die Krystallformen von: a) wasserfreien Salzen von Natron und Silberoxyd mit Schwefelsäure und Selensäure, welche alle viere in derselben Krystallform anschiefsen; b) basische Salze von schwefelsaurem, selensaurem und chromsaurem Silberoxyd, verbunden mit 2 Atomen Ammoniak und ohne Wasser, ebenfalls in derselben Form anschiefsend, und c) schwefelsaures und selensaures Nickeloxyd und selensaures Eisenoxyd, alle drei verbunden mit 7 Atomen Wasser.

Unterphosphorichtsaure Salze.

H. Rose *) hat die unterphosphorichtsauren Salze näher untersucht. Zu ihrer Darstellung gibt er mehrere Methoden an. Die erste Bedingung dabei ist, Phosphor mit Hydrat von Kalkerde oder Baryterde zu kochen, wobei sich ein phosphorsaures Erdsalz unlöslich abscheidet, während das unterphosphorichtsaure in Auflösung bleibt, die man abfiltrirt. Aus einem von diesen Salzen können nun die übrigen bereitet werden, entweder durch doppelte Zersetzung mit solchen, deren schwefelsaure und kohlensaure Salze leichtlöslich sind, oder durch Kochen des Kalksalzes mit unlöslichen oxalsauren Salzen. Dabei entstehen jedoch meist Gemenge von den unterphosphorichtsauren Salzen der beiden Basen, ausgenommen bei oxalsaurer Talkerde und oxalsaurem Manganoxydul, die vollständig zerlegt werden. Am bequemsten bereitet man die meisten dieser Salze durch Sättigung der freien Säure mit der Basis. Hierzu ist jedoch erforderlich, dafs die Säure frei von Schwefelsäure sei, was bei der gewöhnlichen Bereitungsmethode nicht immer glückt. Rose verfährt daher auf folgende Art: Die mit etwas Schwefelsäure

*) A. a. O.

verunreinigte unterphosphorichte Säure wird mit vielem Wasser verdünnt, und eine kurze Zeit lang mit Bleioxyd im Ueberschuſs bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, bis die Säure bleihaltig wird, worauf man das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas niederschlägt, und die Säure zur gehörigen Concentration abdampft.

Die unterphosphorichtsauren Salze sind alle in Wasser löslich, und die meisten krystallisirbar. Bei der trocknen Destillation geben sie Phosphorwasserstoffgas und phosphorsaures Salz. Ist ersteres selbstentzündlich, so ist das zurückbleibende Salz neutral. Enthält es Ueberschuſs an Wasserstoffgas, so ist das Salz sauer. Ihre allgemeine Zusammensetzungsformel ist $\dot{R}\dot{\bar{P}}$ und $\dddot{R}\dot{\bar{P}}^{3}$. Rose hat die Verbindungen der unterphosphorichten Säure mit den Alkalien, den alkalischen Erden, mit Thonerde, Beryllerde, den Oxyden von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Blei und Kupfer, so wie auch einige Doppelsalze von Kalkerde mit Cadmium, Eisen- und Kobaltoxyd beschrieben. Die Salze mit feuerbeständiger alkalischer Basis werden durch Kochen des kaustischen Alkali's mit Phosphor erhalten; der Ueberschuſs von Alkali wird sehr genau mit Schwefelsäure oder Kohlensäure gesättigt, darauf eingetrocknet und das unterphosphorichtsaure Salz mit Alkohol ausgezogen. Nur das Natronsalz krystallisirt. Die Salze von Kali und Ammoniak sind höchst zerflieſslich. Die Salze von Baryt-, Strontian- und Kalkerde krystallisiren und sehen wie die biegsamen Krystalle von Gyps aus. Sie enthalten 3 Atome Wasser auf 2 Atome Salz; das Barytsalz aber, unter der Luftpumpe eingetrocknet, enthält 3 Atome Wasser auf 1 Atom Salz.

Talkerdehydrat mit Phosphor gekocht, gibt kein unterphosphorichtsaures Salz. Man erhält dasselbe am besten mit oxalsaurer Talkerde und unterphosphorichtsaurem Kalk. Es krystallisirt in regulären Octaëdern und enthält 8 Atome Krystallwasser. Die Salze von Thonerde und Beryllerde krystallisiren nicht, sondern bilden gummiartige Massen mit glasigem Bruch. Auch das Manganoxydulsalz krystallisirt nicht. Das Eisenoxydulsalz ist eine grüne krystallinische Masse. Das Eisenoxydsalz bildet sich beim Uebergieſsen vom frisch gefällten Eisenoxydhydrat mit der Säure; es ist ein weiſses, in der sauren Flüssigkeit schwerlösliches Salz. Beim Kochen wird es zu aufgelöst bleibendem Oxydulsalz reducirt, während sich phosphorsaures Eisenoxyd niederschlägt. Das Kobaltsalz schieſst in groſsen, rothen, regulären Octaëdern mit 8 Atomen Krystallwasser an. Das Nikkelsalz krystallisirt schwieriger, ist aber mit dem Kobalt- und dem Talkerdesalz isomorph, und enthält dieselbe Anzahl von Wasseratomen. Die Krystallform des Cadmium- und Zinksalzes war nicht bestimmbar. Zink löste sich in der Säure mit Wasserstoffgasentwickelung auf. Das Bleisalz unterscheidet sich von den meisten anderen durch seine vollkommene Unlöslichkeit in Alkohol und seine Schwerlöslichkeit in Wasser, aus dem es durch Alkohol vollständig niedergeschlagen werden kann. Bei seiner Bereitung vermittelst der Säure und Oxyd wird es basisch, und muſs, damit es neutral werde, mit freier Säure gesättigt werden; es krystallisirt dann in blätterigen Krystallen. Das basische Salz hingegen schlägt sich einige Zeit nach seiner Bildung in sandartigen krystallinischen Körnern nieder; viel bleibt indes-

sen noch aufgelöst. Beim Vermischen des neutralen Salzes mit überschüssigem Ammoniak schlägt sich Bleioxydhydrat mit einer Spur basischem Salz nieder. Beim Verdampfen setzt sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit ein basisches Bleisalz ab, worin die Säure mit 6 mal so viel Basis wie im neutralen verbunden ist. Das Kupferoxydsalz kann nur in Auflösung bestehen; sie ist blau, beim Abdampfen wird das Kupferoxyd zu Metall reducirt. In den oben erwähnten Doppelsalzen war keine solche Uebereinstimmung zwischen dem Sauerstoffgehalt der Basen, wie sie Doppelsalze charakterisirt. Sie waren nur Zusammenkrystallisirungen isomorpher Salze, waren aber dadurch ausgezeichnet, daſs sie eine andere Anzahl von Wasseratomen wie die einfachen Salze enthielten. Das Kobalt-Kalksalz krystallisirte, wie das einfache Kobaltsalz, in rothen Octaëdern, verwitterte aber in der Luft und enthielt nur 3 Atome Krystallwasser. Diese Salze wurden durch Kochen des Kalksalzes mit dem oxalsauren Salz der anderen Basis erhalten.

Verbindung von Phosphor mit Salzbasen.

Rose *) hat ferner Untersuchungen über die Frage angestellt, ob die braune, halbmetallische Substanz, die durch gelindes Glühen von Kalkerde in Phosphordämpfen oder durch Aufstreuen von Phosphorstücken auf erhitzten Kalk entsteht, eine Verbindung von Phosphor mit Kalkerde ist, so wie man lange z. B. im Bleichwasser die Verbindung des Chlors mit Alkali und Kalkerde betrachtete, oder ein Gemenge von Phosphorcalcium mit phosphorsaurer Kalkerde, so wie unbestreitbar das Verhältniſs ist, wenn sich Schwefel bei einer

*) A. a. O. XII. 543.

höheren Temperatur mit einer stärkeren Salzbasis vereinigt. So grofse Gründe man auch haben mag, die Analogie mit dem Schwefel als Beweis gelten zu lassen, so findet doch bei der Phosphorverbindung etwas statt, was bei den Verbindungen des Schwefels nicht eintrifft, dafs nämlich bei einer noch höheren Temperatur als die, wobei die Verbindung entsteht, der Phosphor wieder ausgetrieben wird, und die Kalkerde frei zurückläfst; und da phosphorsaurer Kalk zu den Verbindungen gehört, die sich durch eine der kräftigsten Verwandtschaften zwischen den Bestandtheilen auszeichnen, so kann man allerdings fragen, ob es wahrscheinlich sei, dafs sich dieses Salz, einmal gebildet, wieder von Phosphorcalcium zersetzen lasse. Die Versuche, welche die Frage entscheiden sollen, müssen also auf den Beweis gerichtet sein, dafs wirklich phosphorsaures Salz vorhanden ist. Schon früher hatte Dumas diese Sache auf eine sehr wohl ausgedachte Weise zu entscheiden gesucht. Bekanntlich vereinigt sich Chlor bei einer etwas erhöhten Temperatur nicht mit wasserfreier Kalkerde. Würde man den Phosphorkalk in einem Strom von Chlorgas bei einer Temperatur erhitzen, die ihn für sich nicht zersetzen könnte, so müfste Chlorphosphor erhalten werden und die Kalkerde zurückbleiben, wenn die Verbindung Phosphorkalk ist; enthielt sie aber Phosphorcalcium, so müfste Chlorphosphor, Chlorcalcium und phosphorsaurer Kalk erhalten werden. Das Resultat fiel in der That auf die letztere Art aus. So fand es auch Rose; da aber das Chlor auf nassem Wege so häufig den Sauerstoff überträgt, so könnte man immer den Einwurf machen, dafs hier der Phosphor, bei Gegenwart des Chlors, seine Verwandt-

schaft zum Sauerstoff geltend mache. — Rose machte daher den Versuch, den Phosphorkalk mit Schwefel zu behandeln. Hierbei erhielt er phosphorsauren Kalk, Schwefelcalcium und Schwefelphosphor. Wäre die Verbindung Phosphorkalk, und hätte der Phosphor nicht allein schon das Vermögen, die Kalkerde zu reduciren, so hätte man keinen Grund anzunehmen, die Gegenwart des Schwefels könne eine solche verstärkte Verwandtschaft verursachen, da ihr die eigene Verwandtschaft des Schwefels entgegenwirkt. Da also, nach Einwirkung des Schwefels, die Masse aus in Wasser auflösbarem Schwefelcalcium und aus phosphorsaurem Kalk besteht, so ist es klar, dafs der Phosphorkalk gleich von Anfang phosphorsauren Kalk und Phosphorcalcium enthielt, und dafs der Schwefel nur auf letzteres einwirkte, indem er den Phosphor austrieb und dessen Stelle einnahm. — Rose hat dafür noch darin eine Stütze gesucht, dafs bei Zersetzung von reinem Phosphorkalium mit Wasser keine Spur von phosphorsaurem Salz, sondern nur unterphosphorichtsaures Kali entsteht. Hieraus schliefst er, dafs wenn Phosphor mit einer oxydirten Basis, z. B. einer concentrirten Auflösung von Kali, gekocht werde, im ersten Augenblick phosphorsaures Kali und Phosphorkalium entstehen, welches letztere durch Einwirkung auf die Flüssigkeit Phosphorwasserstoff und unterphosphorichtsaures Kali bilde, weil, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, sich auch bei abgehaltener Luft viel mehr Phosphorsäure, als in einer concentrirteren Auflösung erzeugt, indem dann das unterphosphorichtsaure Salz, wegen Gegenwart der überschüssigen Basis, zugleich Wasser zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt.

Ueber die Existenz der chlorichtsauren Salze.

Die von mir im vorigen Jahresber., pag. 153, dargelegten Ansichten über die Natur der bleichenden Verbindung, die durch Vereinigung von Chlor mit wasserhaltigen Salzbasen entsteht, sind von E. M. Dingler bestritten worden *), der es durch seine Versuche als entschieden betrachtet, daſs sich im trocknen Chlorkalk weder chlorichte Säure, noch Chloroxyd oder sonst ein unbekanntes Oxyd vom Chlor befinde. Man sieht, wie nahe sich diese Frage an die vorhergehende anschlieſst. Ehe ich die Versuche anführe, auf welche Dingler seine Ueberzeugung gegründet hat, will ich mir einige Betrachtungen erlauben über das, was bei dieser Frage zu beweisen möglich ist, und was zu Resultaten führen kann, auf die sich ein Urtheil gründen läſst. Wenn sich Chlor und eine oxydirte Salzbasis in flüssiger Form mit einander vereinigen und sich dabei nichts ausscheidet, oder wenn sich Chlor mit einem pulverförmigen Körper vereinigt, und aus dieser Verbindung nichts Besonderes abgeschieden werden kann, so läſst sich hieraus kein anderer Schluſs ziehen, als daſs, wie auch die Bestandtheile darin verbunden sein mögen, sie mit einander in Verbindung bleiben, und daſs diese Art von Combination in so weit nicht zur Entscheidung der Frage dienen kann. Wenn es aber andere Verbindungen vom Chlor gibt, wobei eine bestimmte Theilung der Bestandtheile statt findet, und wo dessen ungeachtet einer derselben alle die Eigenschaften besitzt, die das Gemenge bei einem anderen charakterisirt, wie Geruch, Geschmack, bleichende Kraft u. s. w., so hat man alle Ursache, bei dem Gemenge

*) J. G. Dingler's polytechn. Journal. XXIX. 459.

menge diese Eigenschaften der Gegenwart einer analogen Verbindung zuzuschreiben, wenn es auch nicht glückt, dieselbe isolirt darzustellen. Man muſs also von den Fällen, wo sich das Resultat zeigt, auf die schlieſsen, wo es nicht erhalten werden kann, und nicht umgekehrt von denen, wo es ausbleibt, sich zu einer falschen Ansicht derjenigen leiten lassen, wo sich Beweise erhalten lassen.

Dingler bereitete Chlorkalk nach der Methode von Houton-Labillardière (indem man nämlich den Kalk in Hydrat verwandelt, und dieses mit Chlor sättigt, so daſs sich Alles in Wasser auflöst, wobei oft die Bleichkraft sehr verändert ist und sich viel chlorsaurer Kalk gebildet hat). Dingler führt an, daſs, da Chlorkalk 15 Th. Wasser, und Chlorcalcium nur $\frac{1}{2}$ Th. zur Auflösung bedarf, letzteres z. B. mit 5 Th. Wasser müſste ausgezogen werden können, und das ungelöst bleibende also mehr chlorichtsauren Kalk enthalten müsse; daſs aber bei der Zersetzung dieses unlöslichen Rückstandes mit Schwefelsäure nichts Anderes, als Chlor, und weder Chloroxyd noch Sauerstoffgas erhalten worden sei. Dies war ein sehr gut gewählter Versuch; er beweist ganz entschieden, daſs Wasser aus dieser Verbindung Chlorcalcium in keinem gröſseren Verhältniſs als das Uebrige auszieht, mit einem Wort, das Verhalten ist hier so, als wenn kein Chlorcalcium vorhanden wäre. Wenn es also darin enthalten ist, so muſs zwischen ihm und dem Sauerstoffsalz eine Verwandtschaft wirkend sein; und wenn auf der einen Seite ein solches Verhältniſs möglich ist, so ist es doch auf der anderen nicht unmittelbar zu beweisen. Wir wissen zwar, daſs sich Jodnatrium und jodsaures Natron mit einander vereinigen können,

dafs also ein solches Verhältnifs nicht ohne Beispiel wäre. Auch weifs man, dafs, wenn ein Gemenge von Chlorkalk und Wasser mit Salpetersäure neutralisirt, und nur so wenig Salpetersäure mehr hinzugesetzt wird, dafs die Flüssigkeit zwar sauer wird, dafs aber doch nur ein Theil des präsupponirten chlorichtsauren Kalkes von der freien Säure zersetzt werden kann, man eine tief gelbe, bleichende Flüssigkeit bekommt, welche im ersten Augenblick das Lackmuspapier röthet, es aber unmittelbar darauf bleicht. Diese Flüssigkeit verhält sich im Geruch und im Uebrigen ganz so wie die, welche man erhält, wenn man Wasser mit der von Stadion entdeckten Verbindung von Chlor und Sauerstoff, d. h. mit chlorichter Säure imprägnirt.

Dingler führt ferner an, dafs bei meinem Versuche, wo Chlorkalk-Auflösungen mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd und salpetersaurem Bleioxyd zersetzt, und bleichende, sich allmälig zersetzende Flüssigkeiten erhalten werden, der Vorgang darin bestanden habe, dafs der Chlorkalk von jenen Salzen nicht sogleich vollständig zersetzt worden sei, sondern dafs sich die letzten Antheile noch eine Zeitlang unzersetzt erhielten. Diese Erklärungsart möchte wohl nicht angenommen werden können. Ich zeigte, dafs die bleichende bleihaltige Flüssigkeit allmälig sauer wird, unter Absetzung von Bleisuperoxyd und Entwickelung von Chlor. Ich stellte diesen Versuch als nicht erklärbar dar, wenn man in der Flüssigkeit z. B. $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}\!\!\!-}$, $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\,\ddot{\mathrm{C}}\!\!\!-\!\mathrm{l}$, oder nach Dingler's Vermuthung $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}\!\!\!-}$ und $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\,\mathrm{C}\!\!\!-\!\mathrm{l}$ annähme, denn man braucht blofs diese Formeln anzusehen, um zu finden, dafs wenn sich hiernach Bleisuperoxyd bildet, dies auf

Kosten des Wassers geschehen und sich das Chlor in Salzsäure verwandeln müsse, dann aber kein Chlor frei werden kann. Enthielte dagegen die bleihaltige bleichende Flüssigkeit, neben salpetersaurem Kalk, $\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$ und $\dot{\mathrm{Pb}}\overline{\mathrm{Cl}}$, so ginge daraus hervor, dafs in der letzteren Verbindung sich die Basis auf Kosten der Säure superoxydirte, von der noch die Hälfte übrig bliebe, um die Basis in dem salpetersauren Salz zu superoxydiren; dadurch würde die Flüssigkeit von Salpetersäure sauer werden und freies Chlor enthalten. Dingler gibt davon folgende Erklärungsart: „Das gefällte Chlorblei verwandelt sich allmälig in Bleisuperoxyd, und da sich hierdurch in der Flüssigkeit freie Säure bildet, so entsteht ein starker Chlorgeruch, weil sie aus dem Chlorkalk Chlor entbindet.“ Dingler spricht also von einem anderen, als dem von mir untersuchten Falle, in welchem die filtrirte Flüssigkeit einen Ueberschufs von salpetersaurem Bleioxyd enthält, und auf welchen die von Dingler gegebene Erklärung, die einen Ueberschufs von Chlorkalk voraussetzt, nicht anwendbar ist, selbst wenn sie, bei Gegenwart dieses Ueberschusses, richtig wäre. Zuletzt fügt Dingler hinzu: „Ungeachtet Berzelius gezeigt hat, dafs beim Einleiten von Chlor in Kalilauge von einer gewissen Concentration, Chlorkalium und eine bleichende Auflösung entsteht, so kann man doch nicht daraus schliefsen, dafs dieselben Produkte in einer sehr verdünnten Kaliauflösung entstehen, und in der That hat die Auflösung, die durch Zersetzung der Chlorkalkauflösung mit verdünntem kohlensauren Kali erhalten wird, so ganz analoge Eigenschaften mit der des Chlorkalks, dafs es sehr sonderbar sein müfste, wenn die eine dieser Verbin-

dungen eine Verbindung einer Basis mit Chlor, und die andere die einer Basis mit einem Oxyd von Chlor wäre.“ In diesem Falle stimme ich ganz mit Dingler überein, aber ich weiche in so fern von seiner Meinung ab, dafs ich hinzufüge, dafs wenn es sich nur für eine von diesen unter sich analogen Verbindungen erweisen läfst, dafs sie eine Basis, in Verbindung mit einem Oxyd von Chlor enthält, es richtigen Prinzipien gemäfs zu sein scheint, ein gleiches Verhältnifs auch bei solchen zu vermuthen, wo sich der Beweis nicht so leicht finden läfst. — Gegen die Annahme der Existenz von chlorichtsauren Salzen hat Robiquet den Einwurf gemacht, dafs das Chlor in diesen, und freies Chlor genau gleich bleichend wirken, und dafs dies voraussetzen würde, Chlor und chlorichte Säure haben gleiches farbenzerstörendes Vermögen. Dies ist eigentlich kein Einwurf, denn wie man auch die folgende Vertheilung annimmt, entweder in $= 4\dot{K}\text{Cl}$ oder $= 3\dot{K}\text{Cl} + \text{K}\ddot{\text{Cl}}$, so sind es immer 4 Atome Sauerstoff, die bei Umwandelung der Verbindung in Chlorür abgesetzt werden, und folglich mufs die bleichende Wirkung dieselbe sein. — Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, habe ich noch eine Arbeit von Morin*) über den Chlorkalk anzuzeigen. Das Bemerkenswertheste darin ist, dafs man bei der Bereitung dieser Verbindung den Kalk kalt erhalten mufs, weil, wenn sich die Masse erwärmt, Sauerstoffgas weggeht, und sich das bleichende Vermögen des Products vermindert.

Ueber die Existenz bromichtsaurer Salze.

Die Annahme von chlorichtsauren Salzen ist noch von einer anderen Seite bestritten worden,

*) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 136.

nämlich in Folge des Umstandes, dafs man keine bromichtsaure Salze hervorbringen konnte. Löwig*) versuchte, durch Vereinigung von Brom mit Salzbasen, bleichende Auflösungen hervorzubringen, in denen er eine zuvor unbekannte Oxydationsstufe des Broms zu finden hoffte. Es glückte ihm zwar, bleichende Auflösungen zu bekommen, sobald sich aber ein Antheil eines Bromürs daraus abscheiden liefs, hatte sich auch eine entsprechende Menge eines bromsauren Salzes gebildet; und zuletzt fand er, dafs eine bleichende Flüssigkeit entstehe, die der, welche er mit andern Basen erhalten hatte, ganz gleich war, wenn er in einer Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali Brom auflöste, wobei sich keine Kohlensäure entwickelte. — Dann versuchte er, durch Vermischen von Brom mit überschüssigem Kalkhydrat und Wasser, eine bleichende Flüssigkeit darzustellen. Es entstand eine gelbe Auflösung, die sehr stark bleichte. Salpeters. Silber fällte daraus, nachdem alle überschüssige Basis gesättigt war, ein Gemenge von bromsaurem Silberoxyd und Bromsilber, und hierdurch wurde die bleichende Eigenschaft ganz vernichtet. Wurde dagegen die gelbe bleichende Flüssigkeit mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd behandelt, so zeigten sich ungefähr dieselben Erscheinungen, die ich im vorigen Jahresberichte bei der Fällung der Chlorkalkauflösung angegeben habe. Es fällt Bromblei, von Superoxyd gefärbt, ohne Spur von bromsaurem Bleioxyd nieder, und man erhält eine bleichende Flüssigkeit. Löwig fügt hinzu: „dafs sich auch in diesem Falle kein bromichtsaures Salz bilden konnte,

*) Poggendorff's Annalen XIV. 485.

ist klar, weil im Fällungs-Augenblick Brom frei wird, was nicht hätte geschehen können, wenn es zur Bildung einer neuen Oxydationsstufe wäre verwendet worden." — Löwig schliefst daraus, es sei sowohl für Brom als Chlor weit wahrscheinlicher, dafs die bleichenden Verbindungen mit Basen ganz einfach Verbindungen der unzersetzten Basis mit dem Salzbilder seien.

Zersetzung von Superchloriden mit ölbildendem Gas.

Wöhler hat gezeigt, dafs einige Chlorverbindungen von electronegativen Metallen ölbildendes Gas absorbiren und Chloräther hervorbringen *). Besonders leicht ist dies mit dem Antimonsuperchlorid zu bewerkstelligen, wenn man ölbildendes Gas hineinleitet. Mit einem Antheil vom Chlor in der Verbindung, bildet sich Chloräther, und jene wird in Chlorür verwandelt. Vom Chromsuperchlorid wird das Gas mit so starker Erhitzung absorbirt, dafs es sich bei Zutritt der Luft entzündet, und die Producte sich nur schwierig mit Genauigkeit bestimmen lassen. Von Kupferchlorid, wenn man es in einem Strom von ölbildendem Gas schmilzt, bekommt man Chlorür, Kohle, metallisches Kupfer, der entstehende Chloräther wird zersetzt, und dafür Salzsäuregas und ein dem Terpenthincampher ähnlich riechendes Oel in geringer Menge gebildet. Zinnchlorid, Chlorschwefel und Quecksilberjodid werden nicht verändert.

Doppelsalze, durch Schmelzung erzeugt.

Berthier**) hat gezeigt, dafs sich mehrere Salze durch Schmelzen mit einander vereinigen lassen, von denen man dies vorher nicht wufste. So hat er, bei starker Glühhitze, kohlensaures Natron zusammengeschmolzen mit kohlensaurer

*) A. a. O. XIII. 297.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXIII. 246.

Baryt-, Strontian- und Kalkerde, in, gleichen Atomgewichten eines jeden entsprechenden Quantitäten. Bei kohlensaurem Kalk glückte es sogar, 2 Atomgewichte mit einem von kohlensaurem Natron zusammenzuschmelzen. Mit 4 Atom. kohlensaurem Natron liefsen sich zugleich 1 Atom kohlensaurer Kalk und 1 Atom kohlensaure Talkerde zusammenschmelzen, wodurch eine krystallinische Masse erhalten wurde. Es gelang ihm ferner, auf analoge Weise schwefelsaures Natron und kohlensauren Baryt, kohlensaures Natron und schwefelsauren Baryt, und analoge Gemische von Strontian- und Kalksalzen, ein jedes zu 1 Atomgewicht, zusammenzuschmelzen. — Bei sehr hoher Temperatur, wie Weifsglühhitze, geht die Kohlensäure weg und die Masse erstarrt. Eben so schmolz er zu einem klaren Liquidum zusammen Chlornatrium und kohlensauren Baryt, Chlorbaryum und kohlensaures Natron, Chlornatrium und kohlensauren Kalk, Chlorcalcium und kohlensaures Natron, Chlorbaryum und kohlensauren Baryt, Chlorcalcium und kohlensauren Kalk, immer zu 1 Atom eines jeden; 2 At. Flufsspath und 1 Atom kohlensaures Kali; Schwefelbaryum und kohlensaures Natron, Schwefelnatrium und kohlensauren Baryt, schwefelsaures Natron und schwefelsauren Kalk (künstl. Glauberit), schwefelsaures Natron mit schwefelsaurer Talkerde, mit schwefelsaurem Baryt und mit schwefelsaurem Blei, von allen 1 Atom. Es ist einleuchtend, dafs, wenn auf solche Weise Körper in Flufs gebracht werden, die sonst bei dieser Temperatur nicht schmelzen, dies von der Bildung einer leichter schmelzbaren chemischen Verbindung herzuleiten ist.

Stickstoffoxyd mit Salzbasen.

Hefs *) hat die von der Zersetzung mehrerer salpetersaurer Salze beim Glühen im Silbertiegel bleibenden Rückstände untersucht; er hält sie für Verbindungen von Stickstoffoxyd mit der Base, weil sie alle, in einer kleinen Glocke über Quecksilber mit Salzsäure zersetzt, Stickstoffoxydgas entwickelten, welches nicht durch salpetrichte Säure geröthet war. Die Kaliverbindung ist in Wasser leichtlöslich, krystallisirt wie Salpeter, ist leicht schmelzbar und wasserfrei. Sie bestand aus 61,14 Kali und 38,86 Stickstoffoxyd, was die Formel $\dot{K}\dddot{N}$ gibt. Das Natronsalz krystallisirt in schönen Rhomboëdern und enthält, durch Hitze nicht austreibbares, Krystallwasser. Das geschmolzene Salz bestand aus 44,32 Natron, 42,37 Stickstoffoxyd, und 13,31 Wasser. Dieses Wasser wurde nicht als solches dargestellt, sondern es wurde, nach Bestimmung des Natrongehaltes, die Menge des Stickstoffoxyds berechnet, und der Verlust für Wasser angenommen. Wenn beim Schmelzen eines neutralen Salzes im Feuer Wasser vor der Zersetzung des Salzes weggeht, so kann die geschmolzene Masse kein Wasser enthalten, und es ist deutlich, dafs das untersuchte Salz salpetrichtsaures Natron ohne Wasser gewesen ist. Eben so sollte das Barytsalz 14,46 pC. Wasser enthalten, welches sich nicht im Glühen austreiben liefse, und was doppelt so viel wäre, als die darin befindliche Baryterde als Hydrat zurückhalten könnte. Das Kalksalz ist zerfliefslich. Durch Zersetzung von schwefelsaurem Silberoxyd mit dem Barytsalz wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten, die nadelförmige Krystalle von einem Silbersalz

*) Poggendorff's Annalen XII. 257.

absetzte. Ich habe allen Grund, die von Hefs beschriebenen Verbindungen für salpetrichtsaure Salze zu halten. Die Analyse des Kalisalzes scheint darauf zu deuten, dafs es $K\ddot{\ddot{N}}$ sei, allein in den Eigenschaften gleicht es einem salpetrichtsauren Salze.

Zersetzung schwefels. Salze durch organ. Stoffe auf nassem Wege.

Vogel*) hat auf eine ganz interessante Art bewiesen, dafs der Schwefelgehalt vieler hepatischer Wässer von Zersetzung darin aufgelöster schwefelsaurer Salze herrührt, indem sich diese mit zugleich vorhandenen organischen Stoffen so zersetzen, dafs sie zu Schwefelmetallen reducirt, oder richtiger, in kohlensaures und essigsaures Salz verwandelt werden, während in der Flüssigkeit Schwefelwasserstoff frei wird. Vogel löste in einem Selterser Wasserkrug voll Wasser $\frac{1}{2}$ Loth krystallisirtes schwefelsaures Natron, und $\frac{1}{8}$ Loth Lakrizzucker auf, pfropfte den Krug gut zu und liefs ihn 2 Jahre und 9 Monate lang stehen. Eben so verfuhr er mit einer gesättigten Auflösung von Gyps, die in einem anderen Krug mit $\frac{1}{8}$ Loth Lakrizzucker vermischt und verkorkt wurde. Nach Verlauf der erwähnten Zeit war der Lakrizzucker zerstört, das Wasser stark hepatisch, und darin zugleich ein Gehalt von kohlensaurem und essigsaurem Alkali, aus welchem letzteren die Essigsäure abgeschieden und geprüft werden konnte. Bei ähnlichen Versuchen ohne Lakrizzucker, blieben die Salze unverändert. Zucker, Gummi, eine Infusion von Buchwaizen, hatten bei andern Versuchen dieselben Resultate geliefert. Hiermit wäre demnach das im Jahresber. 1828, pag. 209., erwähnte Vorkommen von essigsauren Salzen im Quellwasser erwiesen.

*) Kastner's Archiv. XV. 306.

Chromsaures Kali.

Chromsaures Kali ist gegenwärtig ein Handelsartikel geworden, kommt aber nun sehr oft mit schwefelsaurem Kali verunreinigt vor, was um so schwieriger zu erkennen ist, da beide Salze isomorph sind, und die Farbe des chromsauren durch ersteres nicht bedeutend geschwächt wird. Um es darauf zu prüfen, löst man das Salz auf, fügt Weinsäure hinzu und digerirt, wodurch sich ein weinsaures Chromoxydkali bildet, aus dem sich durch Chlorbaryum schwefelsaurer Baryt fällen läfst, nachdem man zuvor freie Salzsäure zugesetzt hat *).

Phosphorsaures Natron.

Eine höchst merkwürdige Untersuchung, die Eigenschaften des völlig ausgeglühten phosphorsauren Natrons betreffend, ist von Clark angestellt worden **). Bekanntlich erhält man bei Fällung von Silbersalzen mit einem phosphorsauren Salze, oder selbst auch mit einer Auflösung von Phosphorsäure in Wasser, einen gelben Niederschlag, der zweidrittel phosphorsaures Silberoxyd ist. Clark beabsichtigte, einige phosphorsaure Verbindungen zu analysiren, glühte deshalb phosphorsaures Natron, löste es in Wasser auf, fällte damit eine Silberauflösung, und bekam, statt des gelben, einen weifsen Niederschlag, und dieser war das neutrale Salz. Dies veranlafste eine weitere Untersuchung, bei welcher es sich ergab, dafs das auf gewöhnliche Weise bereitete phosphorsaure Natron den gelben Niederschlag gibt, dagegen aber den weifsen, wenn man es zuvor stark glüht. Bei den von Clark angestellten Versuchen, um die materielle Ungleichheit zu erforschen, die vielleicht

*) Journ. de Chimie medic. IV. 248.

**) The Edinbourgh Journ. of Science. VII. 298.

zwischen beiden Salzen statt fände, glaubte er zu finden, dafs sie darin bestehe, dafs das gewöhnliche krystallisirte phosphorsaure Natron 12½ At. Wasser enthält, dafs es bei gelindem Erhitzen und beim Verwittern die 12 Atome Wasser verlieren kann, und dann beim Wiederauflösen wieder ganz unverändert erhalten wird, dafs, wenn es aber, nach dem Verluste dieser 12 Atome, die 0,6167 vom Gewichte des Salzes betragen, noch weiter und bis zum Glühen erhitzt werde, es noch 0,0248 seines Gewichts Wasser abgebe, ohne einen anderen Stoff abzugeben, und dafs es nachher, wenn man es wieder in Wasser auflöse, dieses halbe Atom Wasser nicht sogleich wieder aufnehme, und nun das neutrale phosphorsaure Silberoxyd niederschlage. Läfst man die gesättigte Auflösung des geglühten Salzes krystallisiren, so schiefst es in einer ganz anderen Form an (von Haidinger*) beschrieben), und enthält 10 Atome Wasser, die 40,65 p C. ausmachen, nicht aber das erwähnte halbe Atom. — Im Jahresbericht 1828, pag. 117., habe ich einer Verschiedenheit in dem Verhalten der geglühten, frisch aufgelösten, und der schon einige Zeit lang aufgelöst gewesenen Phosphorsäure zu Eiweifs erwähnt. Clark's Versuche veranlafsten mich, das Verhalten der geglühten und darauf sogleich aufgelösten Phosphorsäure zu salpetersaurem Silber zu prüfen, und dabei fand ich, dafs auch die geglühte Säure die Eigenschaft habe, neutrales phosphorsaures Silberoxyd niederzuschlagen. Ob bei dieser Erscheinung das von Clark erwähnte halbe Atom Wasser wirklich einen Antheil habe und welchen, müssen fernere

*) A. a. O. pag. 314.

Versuche entscheiden. Es dürfte hier erinnert werden, daſs z. B. Cyaneisencalcium und Cyaneisenbaryum, durch Wärme nicht von allem Wasser befreit werden können, sondern ½ Atom, d. h. auf 2 Atome Doppelsalz 1 Atom, Wasser behalten, welches erst beim Verbrennen des Salzes zum Vorschein kommt, daſs also ein solches Zurückbehalten von ½ Atom Wasser nicht ohne Beispiel ist.

Kieselsaures Natron.

Walcker hat über das kieselsaure Natron Versuche angestellt *). Wenn man eine kochend heiſse Lauge von kaustischem Natron mit so viel Kieselerde sättigt, als sie aufnehmen kann, sie filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so bleibt eine gelbliche, halb durchsichtige Masse (Wasserglas) zurück, die sich vor'm Löthrohr nicht ohne Zusatz von kohlensaurem Natron zu Glas schmelzen läſst. Wird ihre Auflösung in Wasser mit einer Säure genau gesättigt, so verwandelt sie sich in eine durchsichtige Gallert; setzt man aber die Säure etwas im Ueberschuſs zu, so bleibt die Kieselerde aufgelöst. Selbst Kohlensäure trägt dazu bei, sie aufgelöst zu erhalten. Wird das kieselsaure Natron mit Wasser verdünnt und mit Eisenchlorid vermischt, so entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine viel tiefere Farbe, und die Flüssigkeit enthält nun ein kieselsaures Eisenoxyd aufgelöst. Es bleibt am besten aufgelöst, wenn man die Auflösungen kochend heiſs mit einander vermischt. Von Blutlaugensalz wird das Eisen daraus nicht gefällt, wohl aber von den Alkalien. Kocht man die Flüssigkeit bis zur Trockne ein, so bleibt das Eisenoxydsilicat bei Auflösung des Natronsalzes in Wasser ungelöst zurück. Ver-

*) The Quaterly Journal of Science, N. S. III. 371.

mischt man die Auflösung des Natronsilicats mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, und dampft ab, so setzen sich kleine dunkelrothe Krystalle ab.

Lithionalaun.

C. G. Gmelin konnte bekanntlich mit Lithion kein dem Alaun analoges Salz erhalten, wie Arfvedson anfangs zu finden glaubte, welche Angabe auch später von diesem zurückgenommen worden ist, indem das von ihm für Lithionalaun gehaltene Salz Kalialaun war, der von einer mit dem Lithionsalz gemengten Portion Kalisalz herrührte. Nun aber hat Kralowansky *) angegeben, daſs es ihm geglückt sei, einen solchen Lithionalaun hervorzubringen, der in Octaëdern krystallisire und aus 13,56 schwefelsaurem Lithion, 35,83 schwefelsaurer Thonerde, und 50,61 Wasser bestehe, was ganz mit der Zusammensetzung des Kalialauns übereinstimmt, und $\dot{L}\dddot{S} + \ddot{Al}\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$ gibt. Dieser Gegenstand verdient eine nähere Untersuchung, da die Existenz dieses Salzes zeigen würde, daſs Lithion zu derselben Klasse von isomorphen Körpern, wie die anderen Alkalien, gehört.

Kohlensaures Lithion.

Derselbe bekam das kohlensaure Lithion durch langsame Verdunstung in ziemlich groſsen cubischen Krystallen, von 3 bis 4 Linien (?) Fläche.

Chromalaun.

Fischer **) hat über den Chromalaun einige ganz interessante Versuche bekannt gemacht. Am besten erhält man denselben folgendermaſsen: Man vermischt 3 Theile einer gesättigten Auflösung von neutralem chromsauren Kali mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure, und fügt dann, wenn sich der anfangs gebildete Niederschlag von zweifach chromsaurem Kali wieder aufgelöst hat, 2 Theile

---

*) Jahrbuch der Chemie und Physik 1828. III. 347.

**) Kastner's Archiv XIV. 164.

Alkohol hinzu. Die Masse erhitzt sich dabei, es bildet sich Aether, die Chromsäure wird reducirt, und aus der grünen Flüssigkeit krystallisirt beim Stehen der Chromalaun bald heraus. Dieses Salz hat eine dunkelpurpur- oder amethystrothe Farbe, und ist mit schön rother Farbe durchsichtig; 6 Th. Wasser lösen 1 Th. Salz auf, die Auflösung ist bläulichroth, ungefähr wie eine schwache Lackmus-infusion. Durch freiwillige Verdunstung erhält man das Salz wieder krystallisirt. Fischer hat dabei beobachtet, daſs wenn man seine Auflösung bis $+60^0$ erhitzt, sie grün wird, und nun keinen Chromalaun mehr gibt, welche Angabe ich völlig bestätigt gefunden habe. Als die grüne Auflösung freiwillig verdunsten gelassen wurde, so bildete sich kein Alaun wieder, sondern es krystallisirte ein wenig schwefelsaures Kali, und die Flüssigkeit trocknete darüber zu einem grünen, durchsichtigen Firniſs ein. Dieses Verhalten ist ganz bemerkenswerth. Fischer hat diesen Alaun analysirt; seine Zusammensetzung ist so, daſs er entsteht, wenn man im gewöhnlichen Alaun die Thonerde mit Chromoxyd austauscht, d. i. $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{Cr}\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$ *).

*) Dieses schöne Salz erhält man, wie ich mich überzeugt habe, nach der Methode von Fischer sehr leicht. Legt man Krystalle desselben in eine gesättigte Auflösung von Thonerdealaun, so krystallisirt dieser auf ersteren, und die Krystalle wachsen um das Vielfache mit Beibehaltung des vollkommenen Parällelismus der Flächen, so daſs man farblose Octaëder mit einem amethystfarbenen octaëdrischen Kern erhält. — Vermischt man die Auflösungen des Thonerde- und des Chrom-Alauns, und läſst sie verdunsten, so erhält man, je nach den ungleichen relativen Mengen beider Salze, heller oder dunkler gefärbte amethystrothe Octaëder von einem gemischten Alaun.

Serullas *) hat die Verbindung des Broms mit Arsenik untersucht. Sie entsteht, wenn man zu Brom, welches in einer kleinen Retorte enthalten ist, gepulvertes Arsenik in kleinen Antheilen fallen läſst. Das Metall schwimmt auf der Flüssigkeit, entzündet sich und brennt; wenn ein Ueberschuſs von Metall hinzugebracht ist, destillirt man die Verbindung ab. Sie geht in flüssiger Form über, erstarrt aber zwischen + 25° und 20°. Sie kocht bei + 220°. In flüssiger Form ist sie schwach gelblich und durchsichtig; beim Erkalten krystallisirt sie in langen Prismen. Von Wasser wird sie in Bromwasserstoffsäure und arsenichte Säure zersetzt. Sie ist $AsBr^3$. Bromarsenik.

Das Bromantimon entsteht auf gleiche Weise und unter Feuererscheinung. Es ist fest und schmilzt erst bei + 94°; es sublimirt bei + 27°. Es ist farblos und krystallisirt in Nadeln. In der Luft wird es feucht und von Wasser zersetzt. Es ist $SbBr^3$. Bromantimon.

Bromwismuth bildet sich beim Erhitzen von Wismuthpulver in Bromgas. Es bleibt noch bei + 200° flüssig und hat eine rothe Hyacinthfarbe. Erstarrt ist es grau und metallglänzend, bei anfangendem Glühen destillirt es über. Von Wasser wird es zersetzt. Es ist $BiBr^3$. Bei seiner Bereitung verflüchtigt sich ein Antheil und condensirt sich in gelben Tropfen, die mehr Brom zu enthalten scheinen. Bromwismuth.

Magnus hat einige, früher noch nicht bekannt gewesene Verbindungen des Platinchlorürs beschrieben **). Dampft man die Auflösung des Chlorids Platinsalze. Chlorür und seine Doppelsalze.

*) Annales de Chimie et de Physique XXXVIII. 318.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 239.

so weit ab, dafs sie, nachdem sie viel Chlor entwickelt hat, eine dicke braune geschmolzene Masse bildet, oder im Allgemeinen, unterbricht man die Operation, ehe noch alles Chlorid zersetzt ist, und behandelt die Masse nach dem Erkalten mit Wasser, so löst sie sich mit einer so dunkelbraunen Farbe auf, dafs die Auflösung undurchsichtig ist. Wird dieselbe abgedampft, so schlägt sich ein braunes Pulver nieder, welches sich, nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, in darauf gegossenem Wasser nicht auflöst, aber auflöslich ist in der braunen Flüssigkeit, wenn man diese verdünnt. Dampft man die braune Flüssigkeit bei gelinder Wärme bis zur Trockne ab, so ist nachher nur ein geringer Theil der Masse in kaltem Wasser wieder löslich; beim Kochen aber löst sich das Meiste auf. Dieses ungelöste braune Pulver ist Platinchlorür, welches sich indessen, auf diese Art erhalten, von dem gewöhnlichen darin unterscheidet, dafs es mit Leichtigkeit und in grofser Menge in Salzsäure löslich ist. Was das Wasser wieder auflöst, besteht gröfstentheils aus Platinchlorid mit sehr wenigem Chlorür. Aus diesen Umständen schliefst Magnus, dafs die braune Auflösung nichts Anderes, als eine zusammengefällte Auflösung von Chlorid und Chlorür ist. Wir werden indessen weiter unten ganz ähnliche intermediäre Verbindungen beim Iridium und Osmium kennen lernen, die sich nicht auf diese Weise durch Wasser in Chlorür und Chlorid zersetzen lassen.

Die erwähnte Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure ist schön roth. Magnus hält sie für eine chemische Verbindung und nicht blofs für eine Auflösung, gleichwie sich Salzsäure mit Gold-

chlorid,

chlorid, Quecksilberchlorid u. m. a. vereinigt. Wird diese Auflösung in Salzsäure mit Chlorkalium vermischt und verdunsten gelassen, so krystallisirt daraus ein Salz in rothen vierseitigen Prismen, welches kein Krystallwasser enthält. Es ist mit dem entsprechenden Palladiumsalz isomorph, welches sich nur durch eine braune Farbe von ihm unterscheidet. Es besteht aus K€l + Pt€l. In Wasser ist es leichtlöslich, und wird daraus von Alkohol in feinen rosenrothen Krystallnädelchen niedergeschlagen. — Chlorammonium gibt ein ganz ähnliches, schon von Vauquelin dargestelltes Salz. Mit Kochsalz bekommt man ein in Alkohol lösliches, zerfliefsliches Doppelsalz.

Wird die Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure mit kaustischem Ammoniak im Ueberschufs vermischt, so fällt nach einer Weile ein grünes Salz in kleinen Krystallflittern nieder. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich, und ist ein basisches Doppelsalz von Platinchlorür mit Ammoniak = Pt€l + $\text{N̶H}^3$.

Platinsalmiak

Fischer*) hat einige Verhältnisse des Platinsalmiaks beschrieben. Wird Platinsalmiak (das Doppelsalz von $\text{N̶H}^4$€l + Pt€l$^2$) mit Hülfe von Wärme in kaustischem Ammoniak aufgelöst, so entsteht eine fast farblose Auflösung, aus welcher durch kohlensaures Alkali, durch schwefelsaure, phosphorsaure und oxalsaure Salze, durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, und selbst durch Salzsäure eine weifse, flockige Substanz niedergeschlagen wird, die ein eigener basischer Platinsalmiak ist, (man erhält ihn viel einfacher, wenn man fein geriebenen Platinsalmiak

*) Kastner's Archiv. XIV. 150.

mit concentrirtem kaustischen Ammoniak in der Wärme behandelt, bis er weifs geworden ist). Läfst man die erwähnte Auflösung in Ammoniak einige Zeit in der Luft stehen, so dafs das überschüssige Ammoniak verfliegt, und vermischt dann die Auflösung mit einer Säure, so entsteht ein, bald gelb werdender Niederschlag, der sich bei Zusatz von zu viel Säure wieder auflöst. Fischer hat das Verhalten des Platinsalmiaks und dieser beiden Verbindungen zu verschiedenen Reagentien mit einander verglichen, hat aber nicht bestimmt ausgemittelt, was diese beiden eigentlich sind. Er gibt indessen Folgendes an: Gewöhnlicher Platinsalmiak oder das neutrale Salz gibt, bei der Zersetzung in der Wärme, aufser Salmiak, Chlor oder Salzsäure und Sauerstoff; der gelbe Niederschlag gibt nur Salmiak, und der weifse Niederschlag, aufser Salmiak, auch freies Ammoniak. Daraus folgt, dafs der gelbe ein basisches Salz mit einer gröfseren Menge Platinoxyd, und der weifse ein basisches Salz mit mehr Ammoniak ist. Dies mag sich nun aber verhalten wie es wolle, so gibt doch Platinsalmiak niemals Chlor bei der Zersetzung, sondern Salmiak, Salzsäure und Stickgas; es kann keine Verbindung geben, die nur in Platin und Salmiak zerlegt wird (am allerwenigsten, wenn sie Platinoxyd enthält), und im dritten Falle mufs, wenn zu Anfang Ammoniak weggegangen ist, mit dem Salmiak blofs Stickgas oder zugleich Salzsäure und Stickgas kommen.

Eigene Art von Platinsalzen.

Bei den vielen Untersuchungen, die ich über die Platinerze anstellte, um darin auf mehrfache Weise die Gegenwart fremder Körper zu entdekken, destillirte ich auch einmal den Alkohol von Auflösungen des Doppelsalzes von Chlornatrium

mit Platinchlorid ab. Dabei fand ich in dem Rückstande in der Retorte ein eigenes Platinsalz, das ich anfangs für ein Palladiumsalz hielt. Wird dieser Rückstand, nachdem der gröfsere Theil des Alkohols abdestillirt ist, bei gelinder Wärme abgedampft und in die sehr saure Flüssigkeit Stücke von Chlorkalium gelegt, so schlägt sich darauf, während es sich auflöst, ein glänzend gelbes Salz in Krystallen nieder. Nachdem man es herausgenommen, aufgelöst und noch einmal krystallisirt hat, bekommt man es in ziemlich regelmäfsigen gelben Krystallen. Dasselbe ist, nach einer vorläufigen Untersuchung von Magnus, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Platinchlorür mit einer eigenen ätherartigen Substanz. Erhitzt man dieses Salz in offener Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit einer rufsenden Flamme. Seine Auflösung in Wasser wird langsam von Cyanquecksilber gefällt; der Niederschlag ist weifs, sehr voluminös und schwärzt sich am Lichte. Bei seiner Entstehung fährt er oft mehrere Wochen lang fort, sich zu vermehren, so dafs zuletzt die ganze Masse gelatinirt.

Das Iridium verbindet sich mit Chlor in 4 verschiedenen Verhältnissen *), zu Chlorür $= IrCl$, zu Sesquichlorür $= Ir^2Cl^3$, zu Chlorid $= IrCl^2$, und zu Sesquichlorid $= IrCl^3$. Das Chlorür entsteht, wenn man pulverförmiges Iridium in Chlorgas erhitzt. Es bildet ein dunkelgrünes, stark abfärbendes Pulver, welches sich weder in Wasser noch Salzsäure auflöst, und sich beim Kochen mit kaustischem Kali zersetzt und Oxydul gibt. Wie das Platinchlorür, kann es in Salzsäure aufgelöst — Iridiumsalze.

*) K. Vet. Acad. Handl. 1828. pag. 59.

erhalten werden, wenn man eines seiner Doppelsalze mit Alkali fällt, das Oxydul auswäscht und in Salzsäure auflöst. Die Auflösung ist tief dunkelgrün, und enthält etwas Doppelsalz eingemischt, weil nicht alles Alkali aus dem Oxydul ausgewaschen werden kann.

Das Chlorür gibt mit den Chlorüren der Alkalien Doppelsalze. Man erhält sie entweder durch Verbindung mit der erwähnten sauren Auflösung, oder durch Vermischung des Sesquichlorürs mit Chlorkalium oder Chlorammonium im Ueberschufs, wobei es in niederfallendes Chloriddoppelsalz und in aufgelöst bleibendes Chlorürdoppelsalz zersetzt wird. Ihre Auflösung ist dunkel graugrün und setzt beim Abdampfen ein unregelmäfsig angeschossenes Salz ab, welches in noch nassem Zustande grün, nach dem Trocknen aber gelblich ist. Diese Salze sind in Spiritus etwas auflöslich. Sie bestehen aus 1 Atom Chlorür von Iridium und 1 At. alkalischen Chlorür, z. B. K€l + Ir€l.

Das Sesquichlorür erhält man dadurch, dafs man Iridium auf trocknem Wege mit kaustischem Kali oder Salpeter, oder einem Gemenge von beiden oxydirt, die Masse mit Wasser auszieht, wodurch sich das Kali und etwas Iridium auflöst, darauf mit Salpetersäure, die noch mehr Kali auszieht, dann die Salpetersäure auswäscht und das Zurückbleibende unter Digestion in Salzsäure auflöst. Man erhält eine so dunkelbraune Auflösung, dafs sie ganz undurchsichtig und fast schwarz erscheint, die nach dem Abdampfen keine Spur von Krystallisation zeigt, sondern eine glänzend-schwarze, in der Luft feucht werdende Masse bildet.

Das Sesquichlorür gibt schwarze Doppelsalze, die nicht regelmäfsig anschiefsen. Das mit Chlor-

kalium erhält man, wenn bei Bereitung des Sesquichlorürs die alkalische Masse sogleich in Salzsäure aufgelöst wird. Das Natriumsalz wird in der Luft feucht. In wasserhaltigem Spiritus sind sie etwas auflöslich, und werden daher von Alkohol nicht vollständig niedergeschlagen. Das Natriumsalz ist leichtlöslich. Sie enthalten ein Atom von jedem Salz, so dafs das Sesquichlorür $1\frac{1}{2}$ mal so viel Chlor, wie das alkalische Chlorür enthält, z. B. $KCl^2 + IrCl^3$.

Das Chlorid wird durch Behandlung des Sesquichlorürs mit concentrirtem Königswasser erhalten. Es ist eben so dunkel, wie das Sesquichlorür; während aber dieses nach dem Trocknen in's Schwarzgelbe zieht, so zieht das Chlorid in's Rothe, auch ist es nach dem Eintrocknen in dünnen Kanten roth. Bei $+ 40^{\circ}$ abgedampft, bildet es trockne, zerfallene, durchaus nicht krystallinische Stücke, dabei gibt es ein wenig Chlor ab und läfst sich wohl schwerlich ganz frei von Sesquichlorür erhalten. In der Luft wird es feucht.

Mit den Chloralkalien gibt es die schon früher bekannt gewesenen Doppelsalze, welche dieselbe Krystallform und procentische Zusammensetzung, wie die entsprechenden Platinsalze haben.

Eine neue Methode, diese Salze zu bilden, besteht darin, dafs man das alkalische Chlorür mit pulverförmigem Iridium mengt, und das Gemenge in einem Strome von Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so lange als Chlor absorbirt wird. — Werden die Chloridsalze mit concentrirtem kaustischen Ammoniak behandelt, so entwikkelt sich Stickgas, und es entsteht ein graugrüner, fast weifser, schwerlöslicher Körper, der aus Iridiumchlorür und Ammoniak zu bestehen scheint.

Das Sesquichlorid ist in isolirter Form nicht bekannt. Ein Doppelsalz desselben bildet sich, wenn Iridium durch Salpeter oxydirt und die Masse direct mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt, und die Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet wird. Aus der trocknen Masse zieht Wasser, das man in kleinen Antheilen zusetzt, zuerst nur Chlorkalium aus, dann färbt sich eine frische Menge darauf gegossenen Wassers rosenroth, und durch kleine Zusätze von Wasser läfst sich anfangs ein rothes Salz aus der Masse ausziehen. Dies gründet sich darauf, dafs sich das Iridiumkaliumchlorid in einer chlorkaliumhaltigen Flüssigkeit nicht auflöst, wohl aber das rosenrothe Salz. An der gelbrothen Farbe der Flüssigkeit sieht man deutlich, wann sich das Chlorid aufzulösen anfängt. Die rosenrothe Flüssigkeit dampft man zur Trockne ab, pulvert das Salz und zieht das Chlorkalium mit Alkohol aus. Man kann auch das Oxyd mit Kalkhydrat ausfällen, dann in Salzsäure auflösen, etwas Chlorkalium zusetzen, abdampfen und das Chlorcalcium mit Alkohol ausziehen. Das zurückbleibende Salz löst sich mit einer ausgezeichnet schönen rothen, ins Violette ziehenden Farbe in Wasser auf, und krystallisirt beim freiwilligen Abdampfen in dunkelrothen, rhombischen Prismen. Von Alkohol wird es aus der Auflösung mit blafsrosenrother Farbe gefällt, allein in der spirituösen Flüssigkeit bleibt viel zurück, und der Alkohol läfst sich davon, ohne es zu zersetzen, abdestilliren. Auch von Schwefelwasserstoffgas wird es schwieriger, als andere Iridiumsalze, zersetzt. Seine Zusammensetzung wird durch $KCl + IrCl^3$ ausgedrückt.

Das Iridium bildet Oxydul- und Sesquioxydul-

salze, die durch Auflösung dieser Oxyde in den Säuren erhalten werden. Die Oxydulsalze sind braungrün; die Sesquioxydulsalze dagegen schwarz, ins Gelbliche. Auch bildet es Oxydsalze, von denen bis jetzt aber nur ein einziges hervorgebracht werden konnte, nämlich das schwefelsaure, welches entsteht, wenn das Iridium durch Schwefelwasserstoff aus dem Chlorid gefällt und dieser Niederschlag dann in Salpetersäure aufgelöst wird, was ganz leicht und ohne Hülfe von Wärme geschieht. Die gelbe Auflösung gibt nach dem Abdampfen ein gelbes, gummiartiges, nicht krystallisirtes Salz. Seine Auflösung wird weder von kaustischen, noch kohlensauren Alkalien gefällt.

Die Osmiumsalze *) sind denen vom Iridium sehr ähnlich. Das Osmium hat ein Chlorür = OsCl, ein Sesquichlorür = $OsCl^3$, ein Chlorid = $OsCl^2$, und ein Sesquichlorid = $OsCl^3$. Osmiumsalze.

Die Chlorverbindungen erhält man durch Erhitzen von Osmium in einem Strom von Chlorgas. Sie bilden sich beide zugleich, aber das Chlorür, als das am wenigsten flüchtige, setzt sich zunächst an das Metall als eine schön dunkelgrüne krystallisirte Masse, das Chlorür aber erst ein Stück weiter davon als ein zinnoberrothes Pulver ab. Ist das Chlorgas feucht, so bildet sich zwischen beiden eine Schicht von gelben Krystallen, die so leicht schmelzbar sind, dafs sie von der Wärme der Hand flüssig werden. Wird das rothe Pulver von einer eingeschlossenen Menge feuchter Luft getroffen, so nimmt es ebenfalls Krystallform an, bleibt aber roth; wahrscheinlich enthält es weniger Krystallwasser, als das gelbe, da es

*) A. a. O. pag. 81.

nicht so leicht schmelzbar ist. In einer sehr geringen Menge Wassers können diese Chlorverbindungen eine Weile aufgelöst erhalten werden, das Chlorür mit einer schön grünen, und das Chlorid mit einer rein gelben Farbe, aber sowohl durch längere Aufbewahrung, als auch durch Verdünnung werden sie beide in Salzsäure, in Osmium-Bioxyd und in metallisches Osmium zersetzt, welches letztere sich in Gestalt einer grauen Wolle absetzt.

Das Sesquichlorür ist nur in dem schwarzen Ammoniak-Doppelsalz bekannt, dessen Darstellung ich oben beim metallischen Osmium angab. Es ist in Wasser und auch etwas in Alkohol löslich, und läſst seinen Osmiumgehalt weder durch Eisen noch durch Zink fallen.

Das Osmiumchlorür gibt Doppelsalze, die in Farbe und Verhalten denen vom Iridium ganz ähnlich sind.

Das Osmiumchlorid gibt ebenfalls Doppelsalze, die entstehen, wenn man Chlorkalium oder Chlornatrium, gemengt mit Osmiumpulver, bei anfangendem Glühen einem Strom von Chlorgas aussetzt. Mit Chlorkalium bekommt man ein rothes, der Mennige ähnliches Pulver, das sich mit gelber Farbe in Wasser löst, von Alkohol zinnoberroth gefällt wird, in dunkelbraunen Octaëdern krystallisirbar ist, in verschlossenen Gefäſsen, ohne Zersetzung, sich glühen läſst, und aus $KCl + OsCl^2$ besteht.

Das Osmium-Sesquichlorid ist nur in seinem Doppelsalz mit Chlorammonium bekannt. Es entsteht, wenn man Ammoniak genau mit Bioxyd sättigt, dann einen Ueberschuſs von Salzsäure hinzufügt und Quecksilber hineinlegt. Letzteres verwandelt sich dann in Chlorür, und so wie der Ge-

ruch des Bioxyds verschwunden ist, hat die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe bekommen. Man giefst sie ab und trocknet sie ein, worauf Alkohol aus der braunen Salzmasse das Sesquichlorid-Doppelsalz mit purpurrother Farbe auflöst, die an Schönheit der des mangansauren Kali's nicht nachsteht. Die Zusammensetzung desselben ist von der des rothen Iridiumsalzes geschlossen; von diesem aber hatte ich nur so kleine Mengen, dafs ich nur eine einzige Analyse davon machen konnte, und obgleich diese ein genügendes Resultat gegeben hat, so gebe ich doch gerne zu, dafs diese rothen Iridium- und Osmiumsalze noch einer erneuerten und sichereren Untersuchung bedürfen, um mit Sicherheit hinsichtlich ihrer Constitution gekannt zu sein.

Wie das Iridium, gibt auch das Osmium Sauerstoffsalze: Das Schwefelosmium löst sich in Salpetersäure unter Bildung von nur sehr wenigem Bioxyd auf; das meiste ist in schwefelsaures Osmiumoxyd verwandelt, welches gelb ist und zu einer gummiartigen Masse eintrocknet.

Rhodiumsalze.

Die rothen Doppelsalze von Rhodium mit Chlorkalium und Chlornatrium sind verschieden zusammengesetzt*); das Natriumsalz besteht aus $3NaCl^2 + 2RCl^3 + 18\dot{H}$, das Kaliumsalz dagegen aus $KCl^2 + RCl^3 + \dot{H}$. Die Darstellung dieser Salze, die früher ganz beschwerlich und weitläuftig war, geschieht ganz leicht, wenn man gepulvertes Rhodium mit Chlorkalium oder Chlornatrium mengt, und in einem Strom von Chlorgas schwach glüht.

Erhitzt man Rhodium für sich in Chlorgas, so verwandelt es sich in ein rosenrothes Pulver, wel-

*) A. a. O. pag. 32.

ches Chlor zu absorbiren aufhört, wenn es auf 2 Atome Rhodium 5 Atome Chlor aufgenommen hat, und das man also zusammengesetzt betrachten kann, entweder aus $RCl^5$, oder aus $RCl^2 + RCl^3$. Es ist in Wasser und Salzsäure unlöslich. Bei derselben Operation bekommt man zugleich ein geringes, hellgraues Sublimat, welches eine noch unbestimmte Chlorverbindung vom Rhodium ist. Von dem rothen Pulver erhält man, durch Zersetzung mit kochendem kaustischen Kali, eine Oxydverbindung $= \dot{R}^2\dddot{R}$, welche, mit Salzsäure digerirt, eine rothe Auflösung gibt, und ein violettgraues Pulver hinterläſst, welches Rhodiumchlorür ist $= RCl$.

Das Rhodiumchlorid erhält man durch Zersetzung seines Kalium-Doppelsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Es bildet eine schön rothe Auflösung, die zu einem klaren, dunkelrothen Firniſs, ohne Zeichen von Krystallisation, eintrocknet. In der Luft zerflieſst es. Es verträgt starke Hitze ohne Zersetzung; bei stärkerer Hitze gibt es Chlor und hinterläſst Rhodium, so daſs sich also auf diese Weise kein Rhodiumchlorür erhalten läſst.

Aus den rothen Rhodiumsalzen kann das Oxyd durch kohlensaures Alkali gefällt werden, wenn man das Gemische, welches sich nicht sogleich trübt, langsam abdampft, wobei es gelatinirt. Von den Sauerstoffsäuren wird das Oxyd aufgelöst und bildet damit mehr oder weniger dunkel gelb gefärbte Salze. Salzsäure löst das Oxyd ebenfalls mit gelber Farbe auf, und die Auflösung wird nicht eher roth, als kurz vor dem vollständigen Eintrocknen; man könnte sagen, bis sie bloſs eine Auflösung des Oxyds in Chlorwasserstoffsäure ist.

Wird eines der rothen Salze mit Ammoniak versetzt, so wird es allmälig gelb, und es schlägt sich eine citrongelbe Verbindung von Rhodiumoxyd mit Ammoniak nieder. Die gelbe Auflösung gibt, nach dem Verdunsten des Ammoniaks, theils ein lösliches gelbes, theils ein unlösliches, ebenfalls gelbes basisches Salz mit Ammoniak, dessen Zusammensetzung nicht untersucht ist. Versetzt man das rothe Chlorkalium-Doppelsalz mit schweflichter Säure, so schlägt sich nach einigen Tagen ein weifses Salz nieder, ohne dafs aber die rothe Farbe der Flüssigkeit ganz verschwindet. Dieses weifse Salz ist ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Rhodiumoxyd. Es ist in Wasser schwerlöslich; etwas leichter und mit gelber Farbe löst es sich in Säuren.

Palladiumchlorür-Doppelsalz mit Chlorkalium oder Chlorammonium, in Königswasser aufgelöst, und dieses dann zur Trockne abgedunstet, hinterläfst eine zinnoberrothe oder braune Masse, die eine früher nicht bekannt gewesene Chlorstufe enthält, nämlich Palladiumchlorid *). Wenn man es in unterscheidbaren Krystallen erhalten kann, so sind diese Octaëder. Es besteht aus $KCl + PdCl^2$. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, von warmem wird es zersetzt in sich entwickelndes Chlor und in Chlorürsalz. Dieses Salz ist es, welches durch Behandlung mit kaustischem Kali das neue Oxyd gibt. Es wird von Salzsäure in geringer Menge und unverändert aufgelöst, und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten wieder ab. Ammoniak zersetzt dasselbe mit Aufbrausen, nämlich mit

Palladiumsalze.

*) A. a. O. pag. 46.

Entwickelung von Stickgas, in Chlorürsalz. In Alkohol ist es nicht löslich.

Das Palladiumchlorid konnte ich nicht isolirt erhalten, es bildet sich indessen für sich auf nassem Wege, wenn man Palladium in concentrirtem Königswasser auflöst; denn setzt man zu einer solchen Auflösung etwas Chlorkalium, so erhält man zuerst einen zinnoberrothen Niederschlag von Chlorid-Doppelsalz, und dann einen weit stärkeren gelbbraunen vom Chlorür-Doppelsalz.

Versetzt man Palladiumchlorür mit Ammoniak oder kaustischem Kali in grofsem Ueberschufs, so entstehen farblose Auflösungen, die basische Salze enthalten. Wird die Ammoniak-Auflösung zur Trockne verdunstet, und das Salz mit Wasser behandelt, so bleibt ein grünlich gelber pulverförmiger Rückstand, der mit dem Mercurius praecipitatus albus analoge Zusammensetzung hat, er besteht nämlich aus $PdCl + NH^3$. Er entspricht also dem grünen Salze, welches Magnus beim Platin entdeckt hat. Uebrigens erhält man auch ein farbloses krystallisirtes Salz von Ammoniak und Palladiumchlorür, allein seine Zusammensetzung ist nicht bekannt. Aus der Auflösung des letzteren fällt Cyanquecksilber nach einigen Augenblicken eine krystallinische Verbindung, die ein entsprechendes basisches Palladiumcyanür mit Ammoniak zu sein scheint.

Silbersalze. Wetzlar*) hat eine Untersuchung über die schwarze Substanz angestellt, die sich beim Einwirken des Sonnenlichts auf Chlorsilber bildet. Er hat gezeigt, dafs sich dabei Chlor und nicht Sauerstoff und Salzsäure entwickelt, dafs die Erschei-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik, 1828. II. 466.

nung also nicht auf einer Reduction zu Metall auf Kosten des Wassers beruht, dessen Wasserstoff mit dem Chlor Salzsäure bilden würde, wie man aus den Versuchen von Scheele vermuthete. (Dafs Wasser hierbei nicht nöthig sei, läfst sich leicht dadurch beweisen, dafs, wenn man Chlorsilber auf einem reinen Uhrglase schmilzt, und dasselbe dann mit aufwärts gewandtem Boden in starken Sonnenschein legt, das Chlorsilber auf der dem Glase zugewandten Seite ganz stark geschwärzt wird.) Wetzlar schliefst aus seinen Versuchen, dafs die schwarze Substanz eine Verbindung von Silber mit weniger Chlor sei, die er Subchlorür nennt, da sie noch keine entsprechende Oxydationsstufe hat; (hierbei kann man erinnern, dafs Faraday und Thénard eine niedrigere Oxydationsstufe des Silbers gefunden zu haben glauben, und dafs die meisten Sauerstoffsalze des Silbers, ganz so wie das Chlorsilber, vom Lichte geschwärzt werden, dafs es also eine ganze, diesem Subchlorür proportionale, Klasse von sowohl Haloïdsalzen als Sauerstoffsalzen geben müfste, wodurch diese Untersuchung ein noch gröfseres Interesse bekommt und eine ausführlichere Bearbeitung verdient). Nach Wetzlar kann man diese schwarze Verbindung ohne Hülfe des Lichts hervorbringen, wenn man die Chloride von Eisen, Kupfer oder Quecksilber auf metallisches Silber wirken läfst, welches sich dabei schwärzt und jene zu Chlorüre reducirt; aber diese Einwirkung ist zu langwierig, und aufserdem bildet sich dabei auch gewöhnliches Chlorsilber. Am besten geht es noch, wenn man Blattsilber mit einer verdünnten Auflösung von Eisen- oder Kupferchlorid übergiefst. Es zerfällt fast augenblicklich zu schwarzen Flittern; man

mufs dann sogleich die Flüssigkeit abgiefsen und das Subchlorür auswaschen, weil sich sonst Hornsilber bildet. Von Salpetersäure wird es weder aufgelöst noch zersetzt; Ammoniak aber nimmt daraus Chlorsilber auf und hinterläfst metallisches Silber. Eine Analyse hat Wetzlar noch nicht darüber angestellt. Es wäre zu wünschen, dafs diese interessante Untersuchung richtig vollendet würde.

Silbersalze mit Ammoniak.

Wetzlar*) hat gezeigt, dafs sich das Silberoxyd in neutralen Ammoniaksalzen, z. B. in salpetersaurem Ammoniak, auflöst. Es ist wirklich ein sonderbarer Umstand, dafs ein Alkali mit Metallsalzen basische Doppelsalze bildet, ohne das Metalloxyd gänzlich abzuscheiden. Wetzlar erklärt dies so, dafs wenn die Verbindung mit Ammoniak krystallisirt erhalten werden kann, und ohne Ueberschufs von Ammoniak in Wasser löslich ist, sie ein neutrales Salz bildet, worin das Metallsalz Säure ist. Wenn sich aber ein unlösliches Silbersalz in Ammoniak auflöst, so dient dieses blofs als Menstruum, und das Salz scheidet sich beim Abdampfen unverändert ab. Die Erklärung dieses gewifs bemerkenswerthen Verhaltens liegt, nach meiner Meinung, eigentlich in dem von den übrigen Alkalien verschiedenen Verhalten des Ammoniaks. Es ist, wie jene, ein Alkali, wenn es als das Oxyd von Ammonium in Sauerstoffsalzen, oder als Ammonium in Haloïdsalzen repräsentirt werden kann, d. h. wenn in den ersteren ein Doppelatom Ammoniak mit einem Atom Wasser verbunden ist, $= \overline{N}H^4$, und in den letzteren, wenn das Ammoniak noch ein Atom Wasserstoff aufnimmt,

*) A. a. O. II. 102.

$= NH^4$. Dagegen überall, wo es nur mit $NH^3$ repräsentirt werden kann, ist es eine schwache Basis, welche nicht mit den Alkalien gleichgeht, wovon die bekannten wasserfreien Ammoniaksalze Beweise sind. Ammoniak, d. h. $NH^3$, verbindet sich mit vielen wasserfreien Salzen, z. B. mit Chlorcalcium, Chlorsilber, Chlorzinn, von welchen es in trockner Luft abdunstet, ohne mit der Säure die Basis zu tauschen, so lange nicht Wasser hinzukommt, womit es Ammoniumoxyd vorstellen kann. Gewiſs kann man nicht Chlorcalcium, das sich mit Ammoniakgas gesättigt hat, als eine mit einer Basis gesättigte Säure betrachten; offenbar ist das auf trocknem Wege mit Ammoniakgas gesättigte Chlorsilber eine analoge Verbindung, wie die eben genannte, und ferner ist die Verbindung des Chlorsilbers mit Ammoniak analog der Verbindung des letzteren mit anderen Silbersalzen. Hier liegt also der Unterschied darin, daſs das Ammoniak in diesen Fällen nur mit $NH^3$ repräsentirt wird, was sich auch selbst bei Gegenwart von Wasser als möglich denken läſst. Sie müssen also immer als Verbindungen des Metallsalzes mit Ammoniak betrachtet werden, was man am besten bei den Haloïdsalzen sieht, z. B. $HgCl + NH^3$, weil darin das vierte Wasserstoff-Doppelatom fehlt, mit welchem das Chlor Chlorammonium gebildet haben würde. Dasselbe finden wir bei den von Mitscherlich d. j. und Soubeiran entdeckten Quecksilberoxydsalzen: $Hg^2\dddot{N} + NH^3$, $Hg^3\dddot{N} + NH^3$, $Hg^4\dddot{N} + NH^3$.

Quecksilbersalze, Verbindung derselben mit Schwefelquecksilber.

Es ist längst bekannt, daſs bei Zersetzung einer Quecksilberchlorid-Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas zuerst ein weiſser Niederschlag entsteht, welcher erst bei Zuleitung von überschüssigem Gas schwarz wird, indem er sich in Schwefelqueck-

silber verwandelt. Ueber die Natur dieses weifsen Niederschlags ist man nicht einig gewesen. Das natürlichste war, denselben für ein Gemenge von Schwefel und Quecksilberchlorür zu halten. Guibourt*) betrachtete denselben als eine Verbindung von Quecksilber mit Chlorschwefel, Chlorosulfure de mercure; und da ein ähnlicher Niederschlag auch in salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht, so betrachtete er diesen als ein Oxisulfure de mercure. Taddei **) hatte die weit wahrscheinlichere Meinung, dafs der Niederschlag eine chemische Verbindung mit Quecksilberchlorür sei, und suchte diese Meinung durch die Angabe zu unterstützen, dafs der weifse Niederschlag, der durch Fällung von essigsaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, ganz und gar in kochend heifsem Wasser löslich ist. Dieser Gegenstand ist nun von H. Rose***) ausgemittelt worden. Er hat gezeigt, dafs dieser weifse Niederschlag eine chemische Verbindung von 2 Atomen Schwefelquecksilber mit 1 Atom von einem Oxydsalz, oder bei den Haloïdsalzen mit 1 Atom von der den Oxydsalzen proportionalen Verbindung ist. Nach ihm können diese Verbindungen erhalten werden, wenn frisch gefälltes und noch feuchtes Schwefelquecksilber mit der Auflösung der Salze, womit es sich verbinden soll, übergossen wird; es wird dabei sogleich weifs, indem es das Salz aus der Flüssigkeit aufnimmt.

Rose hat die Verbindungen von Schwefelquecksilber

*) Annales de Chimie et de Physique I. 426.

**) Jahresber. 1824. 106.

***) Poggendorff's Annalen XIII. 61.

silber mit schwefelsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxyd, mit Quecksilberchlorid, Bromid, Jodid und Fluorid untersucht. Sie sind nach folgenden Formeln zusammengesetzt: $\dot{H}g\ddot{S} + 2HgS$ und $HgCl + 2HgS$. Sie sind in Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich. Sowohl von den kaustischen als kohlensauren Alkalien werden sie zersetzt, indem diese die Säure ausziehen. Der Rückstand verdient eine speciellere Untersuchung, als Rose darauf verwendet hat. Er scheint eine chemische Verbindung von $\dot{H}g + 2HgS$ zu sein, analog der entsprechenden, schon bekannten beim Antimon.

Quecksilberbromid.

Löwig*) hat das Verhalten des Quecksilberbromids näher untersucht. Vom Sonnenlichte wird seine Auflösung zu Bromür reducirt. Ammoniak schlägt daraus eine, dem Mercurius praecipitatus albus analoge, Verbindung nieder. Mit Quecksilberoxyd gekocht, wird es basisch, und setzt beim Erkalten ein citrongelbes, körniges Krystallpulver nieder, welches in Alkohol leichtlöslich ist. Auch vermittelst kaustischen Kali's oder Natrons wird diese Verbindung hervorgebracht, und dabei sogleich gefällt. Wird Quecksilberoxyd mit Brom und Wasser behandelt, so entsteht Bromid und bromsaures Oxyd. Nach dem Abdampfen läſst sich das Bromid mit Alkohol ausziehen, und so das bromsaure Salz rein erhalten.

Kohlensaures Kupferoxyd.

Gay-Lussac**) hat gezeigt, daſs die schwarze Substanz, die beim Kochen von kohlensaurem Kupferoxyd mit Wasser entsteht, und die man, nach Colin und Taillefert, allgemein für wasser-

*) A. a. O. XIV. 485.

**) Annales de Chimie et de Physique. XXXVII. 385.

freies Salz hielt, nichts anderes als Kupferoxyd ist, welches nicht mehr mit Säuren aufbraust, sobald man lange genug gekocht hat. Wenn Gay-Lussac bei dieser Gelegenheit hinzufügt, dafs der beim Kochen von essigsaurem Kupferoxyd entstehende braune Niederschlag ebenfalls nichts anderes, als Kupferoxyd sei, so ist ihm vermuthlich die von mir darüber angestellte Untersuchung *) unbekannt gewesen.

Kohlensaures Bleioxyd.

Nach Versuchen von Wetzlar gibt es ein in Wasser einigermafsen auflösliches kohlensaures Bleioxyd **). Läfst man Blei sich in reinem Wasser oxydiren und leitet Kohlensäure in die Flüssigkeit, bis sie damit gesättigt ist, so bekommt man eine kleine Menge kohlensaures Bleioxyd darin aufgelöst.

Pfaff***) gibt an, dafs nach seinen Versuchen unser gewöhnliches Bleiweifs ein basisch kohlensaures Bleioxyd sei, welches aus 91 Bleioxyd und 9 Kohlensäure bestehe. Ich wage zwar nicht, dieser Angabe bestimmt zu widersprechen, glaube aber, dafs dieser Punkt noch einer weiteren Untersuchung bedarf, bevor er als entschieden so anzunehmen ist. Die Veranlassung zu jener Untersuchung war, dafs ein Apotheker mit gefälltem kohlensauren Bleioxyd und Oel kein Pflaster erhalten konnte, was dagegen mit gewöhnlichem Bleiweifs gelang.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Pfaff†) führt ferner an, dafs es zwei krystallisirte Salze von schwefelsaurem Manganoxydul gäbe. Das eine krystallisirt in vollkommen wei-

*) K. Vet. Acad. Handl. 1823. p. 244.

**) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. III. 328.

***) A. a. O. II. 119. †) A. a. O. pag. 121.

ſsen, durchsichtigen, vierseitigen, an den Enden schief abgestumpften Prismen; das andere in rosenfarbenen, mehr rhomboïdalen Krystallen. Das erstere besteht, nach Pfaff's Analyse, aus $\dot{Mn}^2\dddot{S} + 3\dot{H}$, und das letztere aus $\dot{Mn}\dddot{S} + 7\dot{H}$. Ich habe vergebens versucht, das erstere dieser Salze durch Kochen des neutralen mit frisch reducirtem Manganoxydul hervorzubringen; die durchgelaufene Flüssigkeit setzte, in Berührung mit der Luft, etwas Oxydhydrat ab, und dann schoſs das gewöhnliche Salz an, welches, nach Mitscherlich's Analyse, 4 At. Wasser enthält. Das von Pfaff untersuchte hat den Wassergehalt des krystallisirten Eisenvitriols.

Schwefelsaures Ceroxydul.

Marx*) hat die Krystallform vom schwefelsauren Ceroxydul beschrieben. Die Grundform ist eine ungleichschenklige, vierseitige Pyramide. Er bereitet dieses Salz so, daſs er den zuvor geglühten und gepulverten Cerit mit Schwefelsäure kocht, die Auflösung eintrocknet, und das Salz stark glüht, worauf Wasser nur schwefelsaures Ceroxydul auflöst, welches in blaſs amethystrothen Krystallen anschieſst, zugleich aber mit weiſsen, seidenglänzenden Fasern (Gyps?) und blumenkohlartigen Auswüchsen, die eine eigene Zusammensetzung zu haben schienen.

*Chemische Analyse.* Kieselhaltige Mineralien.

Mitscherlich**) hat eine ganz interessante Methode zur Zersetzung kieselhaltiger Mineralien angegeben. Sie gründet sich darauf, daſs ein Gemenge von 5 Th. kohlensaurem Kali und 4 Th. kohlensaurem Natron weit leichter schmilzt, als ein jedes der Salze für sich. Man wendet daher ein

*) A. a. O. I. 481.
**) Poggendorff's Annalen XIV. 189.

solches Gemische an, welches wegen seiner leichteren Schmelzbarkeit leichter einwirkt, und statt eines Kohlenfeuers nur die Hitze einer Spirituslampe braucht. Es lassen sich bequem über 15 Gr. des Gemisches über der Spirituslampe schmelzen, und streut man kleine Mengen von Sand hinein, so löst sich dieser sogleich mit Aufbrausen auf, wie wenn man Säure in ein kohlensaures Alkali giefst.

Quantitative Bestimmung der Borsäure.

Bekanntlich ist es bei Analysen borsäurehaltiger Substanzen sehr schwierig, mit einiger Genauigkeit die Quantität dieser Säure zu bestimmen. Du Menil*) hat hierzu eine, wie es scheint, zweckmäfsige Methode vorgeschlagen, die darin besteht, dafs man die Auflösung des Minerals in Salpetersäure, nachdem man die etwa vorhandene Kieselerde nach dem Abdampfen abgeschieden hat, neutral macht und salpetersaures Silberoxyd zumischt, welches die Borsäure niederschlägt; da aber das niederfallende Salz basisch ist, so mufs salpetersaures Silber im Ueberschufs zugesetzt und die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet werden. Beim Auflösen der Masse bleibt dann das borsaure Silberoxyd zurück, welches nach Du Menil's Analyse $\dot{A}g^3 \dddot{B}o^2$ ist. Da es in freier Salpetersäure löslich ist, so gibt dies ein Mittel ab, darin einen möglichen Gehalt von Chlorsilber zu entdecken.

Trennungsart der das Platin begleitenden Metalle.

Im Vorhergehenden habe ich angegeben, wie man das Platin vom Iridium trennt. Vom Rhodium, besonders von einem geringen Gehalte desselben, trennt man es bei einer Analyse**) am besten so, dafs man das reducirte Metall in einem

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. II. 364.

**) K. Vet. Acad. Handl. 1828. 103.

bedeckten Platintiegel bei gelinder Glühhitze mit saurem schwefelsauren Kali schmilzt, welches allmälig das Rhodium oxydirt und auflöst. Dieses Verfahren muſs mit neuen Portionen von saurem Salz wiederholt werden, so lange als sich noch das Salz beim Schmelzen färbt. Das rhodiumhaltige Salz vermischt man mit überschüssigem kohlensauren Kali, dampft zur Trockne ab und glüht, worauf beim Auflösen des Salzes in Wasser das Rhodiumoxyd zurückbleibt. Eben so befreit man auch das Iridium vom Rhodium.

Der hartnäckigste Begleiter des Palladiums ist das Kupfer, und Cyanquecksilber, welches sonst das Palladium von allen anderen, zugleich aufgelösten Metallen trennt, schlägt ein kupferhaltiges Cyanpalladium nieder. Um die letzte Spur von Kupfer abzuscheiden, löst man das kupferhaltige Metall in Königswasser auf, setzt Chlorkalium zu und dampft ab. Man erhält so die Chloride beider Metalle mit Chlorkalium zu Doppelsalzen verbunden. Alkohol zieht das Kupfersalz aus und läſst das Palladiumsalz zurück. Eine Spur von Palladium folgt dem Kupfer, ist aber in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Uebrigens läſst es sich durch Cyanquecksilber entdecken und abscheiden.

Eisen läſst sich auf keine andere Weise vollständig von kleinen Mengen dieser Metalle scheiden, als durch Glühen des gefällten Oxydes, Reduction mit Wasserstoffgas und Auskochen des Eisens mit Salzsäure, worauf die edlen Metalle zurückbleiben.

## Mineralogie.

Spec. Gewicht als distinctiver Character in der Mineralogie.

Das specifische Gewicht ist in der Mineralogie ein sehr wesentliches Kennzeichen, da es in den Mineralien, bei analogen äufseren Verhältnissen, die Gegenwart und Einmischung von Bestandtheilen mit höherem specifischen Gewicht entdeckt. Es gehört daher mit zu den sogenannten äufseren Characteren bei Bestimmung der Species; es mufs aber natürlicherweise von grofsem Interesse sein, bestimmt zu wissen, welche andere Ursachen, aufser der Einmischung schwererer Bestandtheile, noch auf das specifische Gewicht Einflufs haben können. Eine Untersuchung hierüber ist von Beudant*) angestellt worden, wovon ich das allgemeine interessante Resultat schon im Anfange dieses Berichtes angeführt habe, und auf das ich also verweise, während ich hier noch die Resultate der mittleren Gewichte angeben will, die er für verschiedene Mineralien aus seinen Versuchen gezogen hat:

| | |
|---|---|
| Rhomboëdrischer Kalkspath | 2,7231 |
| Arragonitischer kohlensaurer Kalk | 2,9466 |
| Malachit | 3,5904 |
| Kohlensaures Bleioxyd | 6,7290 |
| Gyps | 2,3316 |
| Schwefelsaure Strontianerde | 2,9592 |
| Bleiglanz | 7,7592 |
| Quarz | 2,6540 |

*) Annales de Chimie et de Physique XXXVIII. 398.

Neue Mineralien. Selenzink.

Del Rio hat zwei neue, bei Culebras in Mexico vorkommende Selen-Mineralien beschrieben*). Sie finden sich, in Begleitung von gediegenem Quecksilber, im Bergwerksdistrikt El Doctor in Kalkstein, der auf rothen Sandstein gelagert ist. Das eine ist rothbraun, und das andere grauschwarz; keines von beiden ist krystallisirt. Nach einer von Del Rio angestellten Untersuchung besteht das grauschwarze in 94 Theilen, aus 49 Selen, 24 Zink, 19 Quecksilber, 1,5 Schwefel. Er berechnet seine Zusammensetzung nach älteren Atomgewichten zu $ZnSe^4 + HgS$, (das richtig gerechnete Atomverhältnifs gibt 4Zn, 1Hg und 7Se, wenn man den Schwefelgehalt zum Selengehalt legt, was die Formel $2Zn^2Se^3 + HgSe$ geben würde). Das rothbraune Mineral, dessen procentische Zusammensetzung nicht angegeben ist, soll eine gleiche Zusammensetzung, nur mit doppelt so viel Selen im Selenquecksilber, haben.

Selenquecksilber.

Kersten hat ein Selenquecksilber untersucht, welches aus Mexico herstammt, dessen näherer Fundort aber nicht angegeben war**). Es sitzt in einer Gangmasse aus Kalkspath und Quarz, welche gediegenes Quecksilber und Schwefel führt. Es ist dem Fahlerz ähnlich, hat Metallglanz und eine dunkel stahlgraue Farbe. Es läfst sich gänzlich verflüchtigen, und besteht, nach der qualitativen Untersuchung von Kersten, aus Schwefelquecksilber, verbunden mit Selenquecksilber. Kersten theilt bei dieser Gelegenheit einige lesenswerthe Bemerkungen über Reactionsproben auf Selen vor'm Löthrohr mit.

---

*) Jahrb. der Chemie und Physik. 1828. III. 226.

**) Kastner's Archiv XIV. 127.

Tiemann hat in einer verlassenen Grube auf dem nördlichen Harz ein flüchtiges Selenmineral gefunden, welches er für gediegen Selen hielt. Nach Marx ist es aber Selenquecksilber *).

Selensilber. Gustav Rose hat unter dem bei Tilkerode vorkommenden Selenblei freies Selensilber gefunden **). Es bildet sowohl in der Matrix als im Selenblei kleine, liniendicke Gänge. Es sieht wie Selenblei aus, ist jedoch etwas dunkler, und läfst sich davon durch sein Verhalten vor'm Löthrohr unterscheiden, indem es mit Natron und Borax nach dem Erkalten metallglänzend bleibende Silberkugeln gibt. Es hat 3 deutliche, rechtwinkelige Blätterdurchgänge. Es ist fast wie Glaserz so geschmeidig, und hat 8,0 spec. Gewicht. Es besteht, nach Rose's Analyse, aus Ag Se, verunreinigt von einigen Procent Pb Se. (Vergl. übrigens Jahresber. 1827, pag. 213.)

Silberphyllinglanz. Unter dem Namen Silberphyllinglanz hat Breithaupt ***) ein Mineral angeführt, welches mit Bleiglanz in Gängen im Gneus bei Deutsch-Pilsen oder Börsön in Ungarn vorkommt. Man hielt es für Molybdänsilber. Es bildet blättrige Massen von dunkelbleigrauer Farbe und Metallglanz; in dünnen Blättern ist es biegsam, und sein spec. Gewicht ist 5,895. Nach seinem Verhalten vor'm Löthrohr hält es Breithaupt für Selensilber mit Selenmolybdän.

Herderit. Unter dem Namen Herderit hat Haidinger ein Fossil krystallographisch und mineralogisch beschrieben, welches mit Flufsspath in den Zinn-

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. III. 223.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 471.

***) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. I. 178.

gruben von Ehrenfriedersdorf in Sachsen, aber nur sehr selten vorkommt *). Es hat mit dem grünen Apatit aus dem Zillerthal grofse Aehnlichkeit. Seine Grundform ist eine ungleichschenklige, vierseitige Pyramide. Es ist durchsichtig und von gelber oder grünlichweifser Farbe, spröde, hat Glasglanz und 2,985 specifisches Gewicht. Ueber seine Zusammensetzung ist nichts bekannt. Sein Name ist dem Oberberghauptmann zu Freyberg, Baron Herder, zu Ehren gewählt worden.

Erinit. Haidinger hat ferner unter dem Namen Erinit ein Mineral von Limerick in Irland beschrieben **). Es ist smaragdgrün, undeutlich krystallisirt, und besteht meist aus über einander liegenden concentrischen Schalen. Nach einer Analyse von Turner besteht es aus Arseniksäure 33,78, Kupferoxyd 59,44, Thonerde 1,77, Wasser 5,01. Diese Verhältnisse nähern sich sehr der Formel $\dot{Cu}^5 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{As}} + 2\dot{H}$, wenn man den Thonerdegehalt für zufällig annimmt.

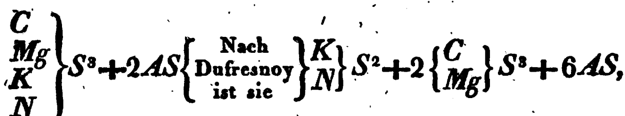
Couzeranit. Unter dem Namen Couzeranit hat Charpentier ein Mineral beschrieben, welches ziemlich allgemein im Uebergangskalk um Couzeran in den Pyrenäen vorkommt. Dasselbe Mineral ist später noch weiter von Dufresnoy untersucht worden ***). Seine Form ist ein schiefes, rhomboïdales Prisma, mit Längestreifung, blättrigem Längebruch und muschligem, etwas unebenem Queerbruch. Seine Farbe ist schwarz. Es hat Glasglanz, ritzt Glas, aber nicht Quarz. Specifisches Gew. 2,69. Vor'm Löthrohr schmilzt es; in

*) Poggendorff's Annalen XIII. 502.

**) Philosophical Magazin N. S. IV. 154.

***) Annales de Chimie et de Physique XXXVIII. 280.

Säuren ist es unlöslich. Nach der Analyse besteht es aus Kieselerde 52,85, Thonerde 24,25, Kalkerde 12,04, Talkerde 1,46, Kali 5,63, Natron 3,75 (Verlust 0,02). Die wahrscheinlichste Vorstellung von der Zusammensetzung dieses Minerals läſst sich durch folgende Formel ausdrücken:



$$\left.\begin{matrix} C \\ Mg \\ K \\ N \end{matrix}\right\} S^3 + 2AS \left\{ \begin{matrix}\text{Nach} \\ \text{Dufresnoy} \\ \text{ist sie}\end{matrix} \right\} \left.\begin{matrix} K \\ N \end{matrix}\right\} S^2 + 2 \left\{\begin{matrix} C \\ Mg \end{matrix}\right\} S^3 + 6AS,$$

was gewiſs mehr mit den erhaltenen Zahlen übereinstimmt; allein es ist der Natur eines zusammenkrystallisirten Doppelsalzes wenig gemäſs, die Silicate der Alkalien und der alkalischen Erden auf ungleichen Sättigungsstufen anzunehmen. Die schwarze Farbe leitet er von Kohle ab, wovon auch der Kalkstein schwarz ist. Er hat das Mineral grau und grünlich in grauem Kalkstein gesehen.

Pectolith. Pectolith hat v. Kobell ein zeolithartiges Mineral genannt, welches bei Monte Baldo im südlichen Tyrol, und bei Montzoni im Fassathal mit Mesotyp vorkommt *), und dem Mesolith so ähnlich ist, daſs es sich wohl nur schwierig anders, als durch die Analyse davon unterscheiden läſst. Auf der Oberfläche sieht es verwittert aus, im Innern hat es Perlmutterglanz. Spec. Gewicht 2,69. Nach seiner Analyse besteht es aus Kieselerde 51,3, Kalkerde 33,77, Natron 8,26, Kali 1,57, Wasser 3,89, Thonerde mit etwas Eisenoxyd 0,9 (Verlust 0,31). Nach dieser Zusammensetzung ist das Mineral $\left.\begin{matrix} N \\ K \end{matrix}\right\} S^3 + 4CS^2 + Aq.$ Eigentlich

*) Kastner's Archiv. XIII. 385. XIV. 341.

enthält es $1\frac{1}{2}$ Aq. Aber bei Körpern mit einer Textur, wie dieses Mineral hat, kann man immer einen kleinen Ueberschufs von Wasser erwarten, welches hygroscopisches war. Durch einen Rechnungsfehler hat von Kobell für dieses Mineral sehr zusammengesetzte Formeln gegeben, die ich nicht weiter anführe. Bei einem Löthrohrversuch, den ich mit dem Pectolith von Montzoni anzustellen Gelegenheit hatte, gab er starke Reaction auf Flufssäure, weshalb ich glaube, dafs die hier für Thonerde angegebene Substanz, wie beim Apophyllit, eigentlich aufgelöster und wieder gefällter Flufsspath war.

v. Kobell hat unter dem Namen Okenit noch ein anderes neues Mineral von Grönland (Disko-Island und Kudlisat bei Waygat) beschrieben, welches ebenfalls zur Klasse der Zeolithe gehört *). Es kommt im Mandelstein vor, ist weifs, faserig oder vielmehr feinstrahlig, und seine Härte steht ungefähr zwischen der des Feldspaths und Flufsspaths. Spec. Gew. 2,28. Vor'm Löthrohr schmilzt es unter Aufblähen. Im Glaskolben gibt es Wasser, mit Spuren von Ammoniak. Von Säuren wird es zersetzt und gelatinirt damit. Es besteht, nach v. Kobell's Analyse, aus Kieselerde 56,99, Kalkerde 26,35, Wasser 16,65, was mit der Formel $CS^4 + 2Aq$, oder vielleicht richtiger $CS^3 Aq + S Aq$ übereinstimmt, da $S^4$ ein ganz ungewöhnliches Verhältnifs ist. — Diese beiden letzteren Mineralien haben also eine eigenthümliche und ganz merkwürdige Zusammensetzung. Okenit.

Karphosiderit hat Breithaupt ein aus Grönland stammendes Mineral genannt **), wel- Karphosiderit.

*) A. a. O. XIV. 333.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1827. II. 314.

ches nicht krystallisirt ist, sondern erdige, rostgelbe, nierenförmige Zusammenhäufungen bildet, von 2,5 spec. Gew. Nach Harkort's Löthrohrproben ist es wasserhaltiges, basisch phosphorsaures Eisenoxyd.

Tautolith. Unter dem Namen Tautolith hat derselbe Mineraloge ein anderes Mineral beschrieben, welches in der Lava vom Laacher See vorkommt *). Es ist schwarz, eingesprengt, zuweilen in kleinen Krystallen, hat grauen Strich, matten Glasglanz, ist spröde und von 3,865 spec. Gew. Nach Harkort's Untersuchung vor'm Löthrohr soll es ein, vom Olivin bestimmt verschiedenes, Eisenoxydulsilicat mit Talkerdesilicat sein, in welchem die Kieselerde und die Basen gleich viel Sauerstoff enthalten.

*Bekannte Mineralien.* Manganerze. Eine der schönsten Arbeiten, deren sich die Mineralogie im verflossenen Jahre zu erfreuen hatte, ist die von Haidinger und Turner gemeinschaftlich unternommene Untersuchung der Braunsteinarten, worin die Arbeit des eigentlichen Mineralogen und des Chemikers gleich meisterhaft durchgeführt, und wodurch dieses vorher so dunkel gewesene Feld der Mineralogie völlig aufgeklärt worden ist **). Nach dieser Arbeit zerfällt das Braunsteingeschlecht in folgende Arten:

Manganit. 1) Manganit, das Manganoxyd-Hydrat, = $\dddot{Mn}\dot{H}$, von Arfvedson entdeckt und zuerst analysirt, mit dessen Untersuchung die von Turner vollkommen übereinstimmt.

Hausmannit. 2) Hausmannit (Schwarz Manganerz, Leon-

*) A. a. O. pag. 321.

**) Edinb. Journ. of Science. IX. 349. Poggend. Annalen XIV. 197.

hard), von Ilefeld, Ilmenau u. a. O., ist Manganoxyd-Oxydul, $= \dot{M}n + \dddot{M}n$. Turner's Analyse gab Oxyd-Oxydul 98,09, Sauerstoff 0,215, Wasser 0,435, Baryt 0,111, Kieselerde 0,337.

3) Braunit ist das Oxyd $= \dddot{M}n$. Kommt zu St. Marcel in Piemont vor, und ist bei Leimbach im Mansfeldschen gefunden worden. Turner's Analyse gab Oxydul 86,94, Sauerstoff 9,851, Wasser 0,949, Baryt 2,620, Spur von Kieselerde. Es ist dem Kammerrath Braun in Gotha zu Ehren benannt worden. Braunit.

4) Pyrolusit, gewöhnlicher Braunstein, das Superoxyd, $\ddot{M}n$; sein Name von *πυρ*, Feuer, und *λυω*, ich wasche, weil er gebraucht wird, um dem Glase die Eisenfarbe zu benehmen. Pyrolusit.

5) Psilomelan, schwarzer Glaskopf, der Name von *ψιλος*, nackt oder glatt, und *μελας*, schwarz. Eine stalaktitische Art, die Superoxyd und eine Verbindung von Oxyd mit Baryterde enthält; wahrscheinlich ein wasserhaltiges Gemenge von $\dot{B}a + \dddot{M}n$ mit Superoxyd. Gab Oxyd-Oxydul 69,795, Sauerstoff 7,364, Baryt 19,365, Kieselerde 0,260, Wasser 6,216. Auch der bekannte Braunstein von Romanèche gehört hierher. Turner fand darin Oxyd-Oxydul 70,967, Sauerstoff 7,260, Baryt 16,690, Kieselerde 0,953, Wasser 4,130. Psilomelan.

Wackenroder*) hat ein aus mehreren Oxyden bestehendes erdiges Gemenge, einen Mulm, analysirt, der vom Wilden-Schapbach in Bayern herstammt. Er besteht aus Manganoxyd 32,73, Bleisuperoxyd 12,33, Bleioxyd 8,00, Eisenoxyd 9,33, Kupferoxyd 4,00, Ceroxyd 0,33, Kieselerde 0,13, Wad.

*) Kastner's Archiv XIV. 257. XIII. 302.

Quarzkörnern 2,60, Wasser 31,33 (Ueberschufs 0,78). Sowohl das Bleisuperoxyd als das Ceroxyd sind ungewöhnliche Bestandtheile.

Chlor im Braunstein.

Vor einiger Zeit wurde von Mac Mullen angegeben, dafs man aus allem Braunstein, wenn er mit Schwefelsäure behandelt werde, Chlor erhalte, was nachher von Phillips bestritten wurde. Dies ist nun wieder zur Sprache gebracht worden. Johnston *) hat gezeigt, dafs dies nicht allein mit natürlichem Braunstein statt finde, sondern auch mit dem durch Glühen von künstlich dargestelltem kohlensauren Manganoxydul erhaltenen Oxyd-Oxydul. Kane **) hat darauf gezeigt, dafs dies von einem geringen Gehalt von Salzsäure in der englischen Schwefelsäure verursacht werde, der 0,03 bis 0,14 Procent ihres Gewichts betrage, und von einem Kochsalzgehalt in dem bei der Gewinnung der Säure angewendeten Salpeter herrühre.

Arsenikeisen.

In Bedfort County, in Pensylvanien, hat man ein natürliches Arsenikeisen gefunden ***), das wenigstens in solchem Grade krystallisirt zu sein schien, dafs man seine Form, als zum rhombischen Prisma gehörend, bestimmen konnte. Sein spec. Gewicht war 7,337. Nach einer Analyse von Shepard besteht es aus Eisen 97,05, Arsenik 1,55, Graphit 0,40 (Verlust 1).

Strahlkies.

Bekanntlich hat Haüy den sogenannten Strahlkies aus krystallographischen Gründen zu einer eigenen Species gemacht, obgleich es sich durch die chemische Analyse ergab, dafs er mit dem cubischen und octaëdrischen Schwefelkies gleiche Zu-

*) The quarterly Journ. of Science N. S. III. 154.

**) A. a. O. pag. 286.

***) A. a. O. IV. 231.

sammensetzung hatte. Köhler*) hat nun zu zeigen gesucht, dafs sich seine Krystallform sehr wohl auf das reguläre System zurückführen läfst, und Rose**) hat hierzu noch einige auffallendere Beispiele geliefert***). Bei Untersuchung des spec. Gewichts der ungleich krystallisirten Schwefelkiese, fand Köhler das des strahligen 4,826 bis 4,837, des octaëdrischen von 4,8446 bis 4,9074, und des cubischen 4,9188. Der strahlige Schwefelkies verwittert und zerfällt. Köhler fügt hinzu: „Bekannt ist die Erklärung, die Berzelius von dieser Erscheinung gibt. Durch die chemische Analyse sind indessen in den unverwitterten Massen keine erheblichen Verschiedenheiten zu entdecken. Einige, mit verschiedenen Varietäten des Allmeroder Schwefelkieses angestellte Analysen, überzeugten mich, dafs er dieselbe Zusammensetzung, wie der Binarkies habe.“ Was meine Erklärung betrifft, so erlaube ich mir, Folgendes hinzuzusetzen: Haüy hatte die Ueberzeugung, dafs der Strahlkies eine andere Zusammensetzung habe, wie der cubische, und hatte mir von jenem Proben zur Analyse mitgetheilt. Diese Analyse, die ich mit jener Erklärung bekannt machte, zeigte, dafs kein Unterschied in der Zusammensetzung zu entdecken sei, der berechtigte, den Strahlkies für eine eigene Species zu halten. Allein, als ich eine Portion davon verwittern liefs, so zeigte es sich, dafs diese darin bestand, dafs sich eine kleine Menge schwefelsaures Eisenoxydul bildete, welche die übrige krystallisirte Masse zerbröckelte. Bei Auflösung des Salzes in Wasser liefs sich keine

*) Poggend. Ann. XIV. 91. **) A. a O. pag. 97.

***) Hierunter ist jedoch nicht der Speer- und Kammkies zu verstehen. W.

Spur von freigewordenem Schwefel wegschlämmen, wodurch es also den Anschein hatte, als enthielte der verwitternde Schwefelkies Punkte von $FeS$, die sich in Salz verwandelten und die übrige, durchaus nicht verwitternde Masse zerbrächen. Wenn man die kleine Menge, die sich in Vitriol verwandelt, mit der vergleicht, die sich nicht verändert, so glaube ich nicht, daſs das Resultat der Analyse den Grad von Schärfe bekommen kann, daſs es als Gegenbeweis dienen kann. Ich habe seitdem ein auffallendes Beispiel von der Richtigkeit dieser Erklärung gehabt. Ich erhitzte kohlensaures Eisenoxydul gelinde in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas; dabei bildete sich zuerst $FeS$, und nachher $FeS^2$. Als der Versuch unterbrochen wurde, ehe noch alles in $FeS^2$ verwandelt war, wurde ein Schwefelkies erhalten, der nach wenigen Tagen in allen Richtungen zersprungen und in eine wollige, zehnmal voluminösere Masse von Vitriol verwandelt war. $Fe^2S^3$, aus Eisenoxyd bereitet, hat dagegen diese Eigenschaft nicht. Es scheint also höchst wahrscheinlich zu sein, daſs die Verwitterung ihren Grund in einem electrisch-chemischen Einfluſs des electronegativen $FeS^2$ auf $FeS$ habe, welches letztere hier und da in kleinen Punkten eingesprengt ist.

Arsenikglanz. Kersten*) hat den Arsenikglanz von Palmbaum bei Marienberg untersucht. Er fand ihn aus 96,785 Arsenik und 3,001 Wismuth zusammengesetzt (Verlust 0,214). Kersten bemerkt dabei, daſs ich dieses Mineral wahrscheinlich deshalb für das schwarze Schwefelarsenik ($As^{12}S$) gehalten habe, weil es gerade dieselbe Quantität von

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. II. 378.

von Arsenik, wie dieses, enthält. In der neuen Auflage der „Anwendung des Löthrohrs etc.“ (Nürnb. 1828, pag. 144.) habe ich meine Löthrohrversuche mit einem Mineral beschrieben, das ich unter diesem Namen, und als von demselben Fundort stammend, von Breithaupt erhalten hatte. Es sitzt auf gediegenem Arsenik in gröſseren und kleineren Parthien, hat eine bleigraue Farbe und metallischen Glanz, geringen Zusammenhang und läſst sich leicht ablösen. Auf Veranlassung der Analyse von Kersten, die mit aller Zuverlässigkeit ausgeführt zu sein scheint, habe ich meine früheren Löthrohrproben wiederholt und durchaus dasselbe Resultat erhalten. Das Mineral gibt zuerst ein gelbes Sublimat von Schwefelarsenik, und sublimirt sich dann ohne den geringsten Rückstand. Mit feuchtem kohlensauren Natron gemengt, und bis zur Verjagung des Arseniks erhitzt, erhält man ersteres hepatisch und das Silber schwärzend. Auch Kersten gibt an, daſs sich bei der ersten Einwirkung der Hitze ein gelblich weiſser Körper sublimire; allein da sein Arsenikglanz nach der Auflösung in Königswasser mit Chlorbaryum keinen schwefelsauren Baryt gab, so hat es den Anschein, als gebe es zwei verschiedene schuppige Substanzen, die unter dem Namen Arsenikglanz mit einander verwechselt werden.

Nickelglanz und Nickelspieſsglanzerz.

Der Nickelglanz, welcher bis jetzt nur bei Loos in Helsingland vorkam, ist von Zinken auch auf dem Harz bei Harzgerode, wiewohl nur auf den Halden einer schon längst auflässigen Grube, gefunden worden *).

---

*) Poggendorff's Annalen XIII. 165.

Nach Gustav Rose *) hat er ganz die Form des Kobaltglanzes, mit dem er auch gleich zusammengesetzt ist. Rose hat es bei dieser Gelegenheit sehr wahrscheinlich gemacht, dafs Ullmann's Nickelspiefsglanzerz, welches aus Nickel, Arsenik, Antimon und Schwefel besteht, ein Nickelglanz sei, in dem ein bedeutender Theil des Arseniks durch Antimon substituirt ist, so wie wir gesehen haben, dafs Arsenik letzteres im Rothgüldigerz und Sprödglaserz ersetzt.

Platinerz. Im vorigen Jahresb., pag. 204, habe ich der Vorbereitungen erwähnt, die ich vorläufig zu einer quantitativen Untersuchung der Uralschen Platinerze angestellt hatte, die nun wirklich ausgeführt ist **). Meine Resultate will ich mit denen zusammenstellen, die von Osann ***) über denselben Gegenstand bekannt gemacht worden sind. Zu den mit den Uralschen Erzen angestellten Analysen habe ich noch die von einem Platinerz von Barbacoas in Antioquia in Süd-Amerika gefügt, zu welcher jedoch nur gröfsere Stücke angewendet wurden.

| | Nischne-Tagilsk. | | | Goroblagodat. | Barbacoas. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Magnetisch. | Nicht magnet. | Osann. | | | |
| Platin | 73,58 | 78,94 | 83,07 | 86,50 | | 84,30 |
| Iridium | 2,35 | 4,97 | 1,91 | — | | 1,46 |
| Rhodium | 1,15 | 0,86 | 0,59 | 1,13 | | 3,46 |
| Palladium | 0,30 | 0,28 | 0,26 | 1,10 | | 1,06 |
| Eisen | 12,98 | 11,04 | 10,79 | 8,32 | | 5,31 |
| Kupfer | 5,20 | 0,70 | 1,30 | 0,45 | | 0,74 |
| Ungelöst | 2,30 | 1,96 | 1,80 | 1,40 | Osmium | 1,03 |
| | 97,86 | 98,75 | 99,72 | 98,92 | Quarz | 0,60 |
| | | | | | Kalk | 0,12 |
| | | | | | | 98,08 |

*) A. a. O. p. 167. **) K. Vet. Acad. Handl. 1828. p. 103.
***) Poggendorff's Annalen XIII. 283.

Im Laufe von 1828 hat man bei Nischne-Tagilsk mehrere gröfsere Platinklumpen gefunden. Das gröfste Stück Platin, welches man anfangs kannte, war das von v. Humboldt aus Amerika mitgebrachte, welches 1080,6 Gran wiegt. Das gröfste von den bei Nischne-Tagilsk gefundenen Stücken wog $1\frac{3}{4}$ Kilogramm, und aufser diesem wurden noch 55 andere gefunden, von denen noch das kleinste mehr wog, als das von v. Humboldt mitgebrachte.

Der Fergusonit, von Kikertaursak am Cap Fareweli auf Grönland, ist von Hartwall untersucht worden*). Nach dieser Analyse besteht er aus Tantalsäure 47,75, Yttererde 41,91, Ceroxydul 4,68, Zirkonerde 3,02, Zinnoxyd 1,00, Uranoxyd 0,95, Eisenoxyd 1,34 (Verlust 0,35). Man hatte ihn also mit Recht zum Yttrotantal gezählt, da er dessen Zusammensetzung hat, mit dem Unterschiede, dafs im Fergusonit die Basen doppelt so viel Tantalsäure, als im Yttrotantal aufnehmen, und dafs hier Ceroxydul und Zirkonerde statt Kalkerde vorhanden sind. Hartwall gibt dafür die Fergusonit.

$$\text{Formel} = \left.\begin{matrix} \dot{Y}^3 \\ \dot{C}e^3 \end{matrix}\right\} \dddot{T}a, \text{ gemengt mit } \dddot{Z}r\dddot{T}a.$$

Das Mineral, welches Menge von Mias im Ural mitgebracht, und dessen Verhalten vor'm Löthrohr ich in der „Anwendung des Löthrohrs," pag. 216., angeführt habe, ist in meinem Laboratorium von Hartwall analysirt worden. Es besteht aus Titansäure 56, Zirkonerde 20, Ceroxyd 15, Kalkerde 3,8, Eisenoxyd 2,6, Zinnoxyd 0,5. Das Nähere dieser Analyse hielt Hartwall nicht der Anführung werth, da sie keine völlige quan- Aeschynit.

*) K. Vet. Acad. Handl. 1828. p. 167.

titative Gewifsheit hat, aus dem Grunde, weil wir noch kein Mittel kennen, Titansäure und Zirconerde mit Sicherheit quantitativ von einander zu trennen. In Beziehung auf diesen Umstand, möchte ich für dieses Mineral den Namen Aeschynit vorschlagen, vom griechischen αἰσχύνω.

Phosphorsaures Kupfer.

v. Kobell*) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs ein kupferhaltiges Mineral von Ehl am Rhein, welches Haüy unter dem Namen Cuivre hydraté globuliforme aufgeführt hat, phosphorsaures Kupferoxyd ist. Bergemann**) hat dasselbe analysirt, und es in der Zusammensetzung mit dem von Rheinbreitbach (nicht, wie unrichtig angegeben ist, von Ehrenbreitstein), dessen Formel, nach Arfvedson's Analyse (Jahresbericht 1825, pag. 143.), $2\dot{C}u^{5}\dddot{P} + 5\dot{H}$ ist, übereinstimmend gefunden. Er hat gezeigt, dafs das Mineral von Rheinbreitbach zuweilen so viel Decrepitationswasser enthält, dafs es z. B. die weniger richtige Menge des Wassergehaltes bei Lynn's Analyse veranlafste (Jahresb. 1823, pag. 105).

Brochantit.

Magnus***) hat den Brochantit (Jahresb. 1826, pag. 195.) analysirt; er fand, dafs er $\dot{C}u^{3}\dddot{S} + 3\dot{H}$, oder gewöhnliches wasserhaltiges, basisches schwefelsaures Kupferoxyd, mit zufälligen und veränderlichen Einmengungen von Bleioxyd und Zinnoxyd, ist. Das Zinnoxyd ist darin in dem, für Mineralkörper ungewöhnlichen Zustande, mit dem ganzen Minerale, selbst von schwachen Säuren, wie Essigsäure, aufgelöst zu werden.

---

*) Kastner's Archiv XIII. 393.

**) Jahrbuch der Chemie und Physik 1828. III. 305.

***) Poggendorff's Annalen XIV. 141.

Während seines längeren Aufenthaltes in der Nähe des Kirkisenlandes hatte Hefs Gelegenheit, hinreichend viel Dioptas zu einer Analyse zu sammeln; nach derselben besteht er aus Kupferoxyd 48,89, Eisenoxydul 2,00, Kieselerde 36,60, Wasser 12,29 *). Dies weicht bedeutend von Vauquelin's Analyse ab (Jahresber. 1827, pag. 221.), und gibt die Formel $\dot{C}u^{3}\ddot{S}i^{2} + 3\dot{H}$. Wahrscheinlich hat Vauquelin seine Analyse mit einem nicht krystallisirten Dioptas oder dem sogenannten Kieselmalachit angestellt. Dioptas.

Im vorigen Jahresb., pag. 198., habe ich Hünefeld's Analyse der von Breithaupt beschriebenen und so genannten Wismuthblende mitgetheilt. Wismuthblende. Von diesem Mineral hatte Breithaupt schon vorher erklärt, es enthalte Phosphor und Wismuth, wenn auch nicht frei von Sauerstoff; jedoch bezweifelte er, dafs es eine vollkommene phosphorsaure Verbindung sei. Nachdem ihm Hünefeld's Analyse bekannt geworden war, zweifelte er daran, dafs dieser wirklich Wismuthblende zur Analyse gehabt habe, es sei dies vielmehr ein Gemenge von Wismuthocker mit Quarz gewesen **). So viel ist jedoch gewifs, dafs die von Hünefeld analysirte Substanz mir von Hrn. Breithaupt zugeschickt worden war, und die nelkenbraune Farbe hatte, die er von jenem Mineral angibt. Da Kersten eine neue Untersuchung von diesem Mineral vorgenommen hat, so können wir hierüber bald in's Klare kommen.

Kersten ***) hat ein erdförmiges, graugelbes Weifser Eisensinter.

*) Privat-Mittheilung.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1827. II. 310.

***) A. a. O. II. 176.

oder weifsliches, in nierenförmigen Massen vorkommendes Mineral, vom alten tiefen Fürstenstollen zu Freyberg, analysirt. Er fand es zusammengesetzt aus Arseniksäure 30,25, Eisenoxyd 40,45, Wasser 28,50 (Verlust 0,8). Dies gibt die Formel $\dddot{F}e^2 \dddot{A}s + 12\dot{H}$.

Hisingrit. Mit diesem Namen haben wir, zu Ehren eines ausgezeichneten schwedischen Mineralogen, mehrere in schwedischen Gruben, wie Gillinge, Riddarhytta, Långbanshytta vorkommende, nicht krystallisirte Silicate von Eisenoxyd und Eisenoxydul belegt. Hisinger*) hat gezeigt, dafs das bei Riddarhytta vorkommende durch $fS^3 + 3FS + 6Aq.$ repräsentirt werden kann, und dafs ein analog zusammengesetztes bei Bodenmais in Bayern vorkommt. Der Hisingrit von Riddarhytta enthält nach jener Analyse: Kieselerde 36,30, Eisenoxyd-Oxydul 44,39, und Wasser 20,7 (Ueberschufs 1,39). Im Mineral von Bodenmais fand er: Kieselerde 31,869, Eisenoxyd-Oxydul 49,871, und Wasser 20,00. Den gröfseren Gehalt an Basis in diesem schreibt er einer Portion Magnetkies zu, dessen Menge sich nicht mit Genauigkeit bestimmen liefs. v. Kobell hat nachher dasselbe Mineral untersucht**), und darin ebenfalls gefunden: Kieselerde 31,28, Eisenoxyd-Oxydul 49,11, Wasser 19,12. Dieser kleine Unterschied veranlafste ihn, aus diesem Minerale eine neue Species zu machen und sie Thraulit (von θραυλος, spröde) zu nennen; er berechnet dafür die Formel $fS^2 + 3FS + 5Aq.$ Es kann, wie mir scheint, von einer wahren wissenschaftlichen Kritik nicht gebilligt werden, dafs

*) Poggendorff's Annalen XIII. 505.

**) A. a. O. XIV. 465.

man bei derben, nicht im mindesten krystallinischen Fossilien, wegen so kleiner Unterschiede in der Zusammensetzung, die sich ganz ungezwungen fremden, mechanischen Einmengungen zuschreiben lassen, wie z. B. offenbar von Magnetkies, von ungebundenem Oxyd-Oxydul und, bei dem von **Hisinger** analysirten Minerale von Riddarhytta, vielleicht auch von Kieselerde, sogleich deshalb neue Species mache. Es ist nur die Krystallform, welche hier wird entscheiden können, ob diese kleinen Verschiedenheiten wesentlich sind oder nicht.

**Haidinger***) hat die Krystallform des rothen Eisenvitriols beschrieben, von dem ich und J. G. **Gahn** die Analyse geliefert haben (Afhandl. i Fysik etc. IV. 307.). Seine Form gehört zu dem hemiprismatischen System. **Haidinger** nennt ihn Botryogen, wegen seiner Neigung, traubenförmige Massen zu bilden. Möchte nicht der Trivialname rother Vitriol gut genug gewesen sein? Botryogen.

**Stromeyer** hat den Datholith von Andreasberg analysirt. Das Resultat seiner Analyse nähert sich sehr dem von **Klaproth**, vom Datholith von Arendal. Er fand Kalkerde 35,67, Kieselerde 37,36, Borsäure 19,37, Wasser 5,71. Diese Zahlen stimmen am nächsten mit folgender Formel überein: $\dot{C}a^2 \overset{\vdots\vdots\vdots}{B}o + 3\dot{C}a\dddot{S}i + 2\dot{\bar{H}}$; hiernach berechnet, erhält man: Kalkerde 38,61, Kieselerde 37,51, Borsäure 18,91, und Wasser 4,9. — **Du Menil****) hat dasselbe Mineral untersucht. Er fand 35,59 Kalkerde, 38,51 Kieselerde, 21,34 Borsäure und 4,6 Wasser. Datholith.

*) **Poggendorff's** Annalen XII. 155.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828, I. 364.

Quarzkrystalle in cararischem Marmor.

Man hat die Beobachtung gemacht, daſs in vulkanischen Gebirgsarten die durch entwickelte Gase gebildeten und nach dem Erstarren der Masse anfangs leer gebliebenen Höhlungen unter andern nachher von Kieselerde in verschiedenen Formen ausgefüllt sind, die, wie im Jahresb. 1826, p. 211., angeführt wurde, bisweilen zugleich mit der Flüssigkeit und in derselben aufgelöst vorkommt, woraus sie angeschossen ist. Eine ähnliche Thatsache hat man auch im cararischen Marmor beobachtet *). Repetti gibt an, daſs man darin nicht selten Cavitäten finde, die mit ausgezeichnet klaren und durchsichtigen Quarzkrystallen ausgekleidet sind, und daſs man in diesen Cavitäten auch zuweilen Wasser finde, welches von den Arbeitern getrunken werde. In einer solchen Höhlung, aus der man das Wasser ausgeschöpft hatte, fand man auf dem Boden eine durchsichtige gelatinöse Masse nebst Krystallen. Da man gehofft hatte, diese Masse sei ein klarer Krystall, so wurde sie ohne weitere Untersuchung weggeworfen, als man den Irrthum gewahrte.

Adular.

Kupffer **) hat eine ausführliche Abhandlung über die Krystallform des Adulars geliefert, auf die ich natürlicherweise nur hinweisen kann.

Diallag.

Köhler ***) hat eine wichtige chemische Untersuchung über den Diallag geliefert. Das Resultat seiner Analysen läſst sich in folgender Tabelle zusammenfassen.

*) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 86.

**) Poggendorff's Annalen. XIII. 209.

***) A. a. O. pag. 111.

| Bestandtheile. | Metallisirender Diallag von der Baste. | Metallisirender Diallag aus dem Salzburgischen. | Metallisirender Diallag aus dem Toscanischen. | Krystallisirter Diallag von der Baste. | Bronzit vom Stempel bei Marburg. | Bronzit aus dem Ultenthal in Tyrol. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kieselerde . . . . . . | 53,707 | 51,338 | 53,200 | 53,739 | 57,193 | 56,813 |
| Talkerde . . . . . . | 17,552 | 15,692 | 14,909 | 25,093 | 32,669 | 29,677 |
| Kalkerde . . . . . . | 17,065 | 18,284 | 19,088 | 4,729 | 1,299 | 2,195 |
| Eisenoxydul . . . . . | } 8,079 | 8,230 | { 8,671 | 11,510 | 7,461 | 8,464 |
| Manganoxydul . . . | | | { 0,380 | 0,233 | 0,349 | 0,616 |
| Thonerde . . . . . . | 2,825 | 4,388 | 2,470 | 1,335 | 0,698 | 2,068 |
| Wasser . . . . . . | 1,040 | 2,107 | 1,773 | 3,758 | 0,631 | 0,217 |

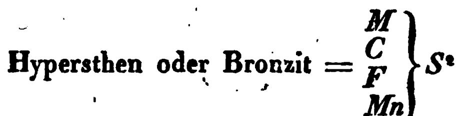
Bei Vergleichung dieser Aufstellung mit den Resultaten, welche H. Rose aus seiner ebenfalls vergleichend angestellten Untersuchung über die Pyroxene erhielt *), findet man eine grofse Uebereinstimmung zwischen ihnen, welche zu dem von Köhler gefolgerten Schlufs führt, dafs sie dieselbe Art von Verbindungen enthalten, nämlich Bisilicate der isomorphen Basen Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul, und dafs die darin enthaltene Thonerde eine fehlende Quantität von Kieselerde ersetzt, gleich wie es beim Pyroxen und Amphibol der Fall ist. Zu dieser Aehnlichkeit in der Zusammensetzung hat Köhler auch noch die bestimmte Gleichheit in den Krystallwinkeln, die sich bei mehreren Species messen lassen, gefügt. Wollte man versuchen, aus der Zusammensetzung auf eine Ursache der Verschiedenheit im äufseren Habitus und in der Theilbarkeit der Krystalle bei Diallag und Pyroxen zu schliefsen, so bietet sich eine solche bei Vergleichung der Analysen dieser beiden Klassen dar. In den Pyroxenen ist das Kalksilicat selten durch eine andere Basis repräsentirt, sie sind Kalkbisilicat, verbunden mit gemengten Silicaten von Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul. In den Diallagen dagegen ist das Talkerdesilicat das vorherrschende, von dem Bronzit an, der eine Zusammenkrystallisirung von Talkerdebisilicat mit kleinen Quantitäten der übrigen zu sein scheint, bis zum Diallag, der ein Doppelbisilicat von Talkerde mit einander ersetzenden Bisilicaten von Kalkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul ist; denn gewifs ist es nicht ein blofser Zufall, welcher die Textur-Verschiedenheiten dieser

*) K. Vet. Acad Handl. 1820. p. 319.

Mineralien bestimmt. Man könnte also, mit Ver nachlässigung des eingemengten Aluminates, diese Verhältnisse durch folgende Formeln versinnlichen:



$$\text{Pyroxen} = CS^2 + \left.\begin{matrix} M \\ F \\ Mn \end{matrix}\right\} S^2 \quad \text{Diallag} = MS^2 + \left.\begin{matrix} C \\ F \\ Mn \end{matrix}\right\} S^2$$



$$\text{Hypersthen oder Bronzit} = \left.\begin{matrix} M \\ C \\ F \\ Mn \end{matrix}\right\} S^2$$

Diopsid.

Wackenroder *) hat den Diopsid aus dem Fassathal in Tyrol analysirt, der wegen seiner grossen, schönen, durchsichtigen, grünen Krystalle ausgezeichnet ist. Er fand seine Zusammensetzung gerade so, wie man sie mit der des Pyroxens übereinstimmend vermuthete.

Epidote manganesifère.

Hartwall **) hat den von Haüy so genannten Epidote manganesifère von St. Marcel untersucht, der durch seine Krystallform als Epidot characterisirt ist, der aber von einigen Mineralogen zu den Amphibolen gerechnet wird. Wir haben schon von Cordier eine Analyse davon, die aber nicht mit der Zusammensetzungsart des Epidots übereinstimmt. Hartwall's Analyse gibt Kieselerde 38,47, Thonerde 17,65, Kalkerde 21,65, Manganoxyd 14,08, Eisenoxyd 6,6, Talkerde 1,82. Aus diesem Resultat ergiebt es sich, dafs die Krystallform richtig angegeben hat, dieses Mineral müsse wie ein Epidot zusammengesetzt sein, denn eine kleine Menge Kalkerde ist hier gerade von einer kleinen Quantität Talkerde, und Thonerde von den mit ihr isomorphen Oxyden von Eisen

*) Kastner's Archiv. I. 101.

**) K. Vet. Acad. Handl. 1828. pag. 171.

und Mangan ersetzt, von denen das erstere hier zum erstenmale entschieden als Bestandtheil eines Doppelsilicats auftritt, und ohne Zweifel ist ihm auch die Farbe dieses Minerals zuzuschreiben. Hartwall gibt dafür folgende Formel:

$$\left.\begin{matrix}C\\M\end{matrix}\right\} S + 2\left\{\begin{matrix}A\\Mn\\F\end{matrix}\right\} S.$$

Steatoïd oder Kryst. edler Serpentin.

Möller*) hat ein bei Snarum in Norwegen vorkommendes krystallisirtes Mineral beschrieben, welches zum Talkgeschlecht gehört, und für das er den Namen Steatoïd vorschlägt. Hartwall hat dasselbe analysirt; es besteht nach ihm aus Kieselerde 42,97, Talkerde 41,66, Eisenoxyd 2,48, Thonerde 0,87, Wasser und Kohlensäure 12,02. Es kommt also in seiner Zusammensetzung ganz mit dem edlen Serpentin überein. Das Nähere dieser Analyse, die Herr Hartwall in meinem Laboratorium angestellt hat, hielt er nicht der besonderen Bekanntmachung werth.

Dichroit.

Tamnau hat die Krystallform des Dichroits beschrieben, für deren Grundform er eine ungleichschenklige, vierseitige Pyramide annimmt. (S. Poggendorff's Annalen XII. 495.)

Idocras und Granat.

Als einen bestimmt unterscheidenden Charakter zwischen Granat und Idocras gibt v. Kobell an, dafs ersterer vor'm Löthrohr ruhig schmelze, letzterer dagegen sich beim Schmelzen aufblähe**). Da dieses Aufblähen im Allgemeinen mit kalk- und alkalihaltigen Mineralien statt findet, so könnte man dieses Verhalten von dem gewöhnlichen, sehr bedeutenden Kalkgehalt des Idocrases ableiten. Ich

*) Magazin för Naturvidenskaberne 1828.

**) Kastner's Archiv. XIV. 340.

untersuchte daher in dieser Hinsicht den vom Wiluiflufs in Sibirien herstammenden, farblosen Granat, der nach Graf Trolle-Wachtmeister's Analyse hauptsächlich aus *CS* + *AS* besteht, und fand, dafs er so ruhig schmilzt, wie ein Granat aus *fS* + *AS*. Dieses Kochen deutet also auf eine wirkliche chemische Verschiedenheit zwischen diesen Verbindungen, die wohl untersucht zu werden verdiente. Beim Apophyllit haben wir gesehen, dafs sich dieses Kochen von der Entweichung von Fluorkieselgas erklären läfst, und vielleicht ist Fluorkiesel eben so oft ein unwesentlicher Bestandtheil von Mineralien, als die Oxyde des Eisens.

Davyn und Christianit.

Haidinger *) hat bei einer näheren Untersuchung einiger, der im Jahresber. 1828, p. 181., angeführten, neuen Mineralien vom Vesuv gefunden, dafs der Christianit nichts anderes, als Albit oder Natronfeldspath ist, dafs aber der Davyn wirklich auch in krystallographischer Hinsicht eine bestimmte, eigene Species ausmacht.

Lithionglimmer.

Kralowansky **) hat das Resultat seiner Analyse vom Lithionglimmer (Lepidolith) von Rozena bekannt gemacht. Ich stelle es mit den im Jahresb. 1822, pag. 84., angeführten von Gmelin und Wenz zusammen, und wenn diese Gleichheit wirklich auf Genauigkeit beruht, so ist diese sehr rühmlich.

| | Gmelin u. Wenz. | Kralowansky. |
|---|---|---|
| Kieselerde . . . . . | 49,060 | 49,08 |
| Thonerde . . . . . | 33,611 | 34,01 |
| Talkerde . . . . . | 0,408 | 0,41 |
| Manganoxyd . . . | 1,402 | 1,08 |

*) Edinbourgh Journ. of Science. VII. 326.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. III. 230.

| | Gmelin u. Wenz. | Kralowanzky. |
|---|---|---|
| Kali . . . . . . | 4,186 | 4,19 |
| Lithion . . . . . | 3,592 | 3,58 |
| Flufssäure und Spur von Phosphorsäure | 3,557 | 3,50 |
| Wasser und Verlust | 4,184 | 4,15 |

Krystallform des Honigsteins.

Breithaupt*) hat zu zeigen gesucht, dafs Haüy's Messung der Krystallform des Honigsteins, nach denen die Winkel der Seitenkanten vom Quadratoctaëder 93°, 22′ und 118°, 4′ betragen, nicht richtig sei, und gibt sie dafür zu 86° 59′ 43″ und 121° 44′ 59″ an. — G. Rose **) wiederholte diese Winkel-Messungen, und fand Haüy's Bestimmung so genau, als es bei den, meistens etwas gebogenen Flächen dieses Minerals möglich ist.

Bitumen mit Moschusgeruch.

In einer Steinkohlengrube bei Aniches, Dep. du Nord in Frankreich, hat man ein festes Erdpech gefunden, welches wie Moschus oder Ambra riecht***). Es ist schwarz, etwas weich, schmilzt in der Wärme und verbrennt mit Flamme. Seine Asche soll hauptsächlich aus Bleioxyd bestehen, enthält aber auch Thonerde, Kalk, Kieselerde und etwas Kochsalz. Alkohol, Aether und Terpenthinöl lösen daraus ein Fett auf, von dem ein Theil verseifbar ist. Das Ungelöste ist anthrazitartig. Das Bleioxyd scheint nicht chemisch damit verbunden, sondern in Gestalt kleiner, gelblicher Schuppen eingestreut zu sein. Diese Untersuchung ist von Feneulle, der sie noch weiter auszuführen verspricht.

Bitumen Murindo.

Unter dem Namen Bitumen Murindo hat

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. I. 356.

**) Poggendorff's Annalen XIII. 170.

***) Journ. de Chimie medic. IV. 490.

Mill*) ein an der Bucht Murindo in Choco in Columbien vorkommendes Bitumen beschrieben. Es ist schwarzbraun, mit erdigem Bruch, weich und läſst sich mit dem Nagel schaben, hat einen stechenden Geschmack, brennt mit Flamme und angenehmen Vanillegeruch, und man kann daraus Benzoësäure sublimiren. In Wasser ist es in geringer Menge löslich, viel mehr aber in Alkohol. Mill glaubt, es stamme von benzoëhaltigen Bäumen her, welche in diese braunkohlenartige Masse verwandelt seien, die ein Gemenge aus Harz, Erde und Benzoësäure sei. — Diese letztere ist ein ganz neuer Ankömmling im Mineralreich.

Farbe des Wassers.

Bekanntlich haben dicke Stücke von Eis, wenn es vollkommen klar ist, eine schwache bläulich-grüne Farbe. In den Alpen ist dies besonders auffallend, wo die Eismassen oft eben so riesenartig als klar sind; indessen kann man es auch sonst, z. B. an den Eisstücken vom Clara-See in Schweden, welche für die Eiskeller ausgehauen werden, beobachten. Was aber noch mehr auffällt, ist die tief blaue Farbe von allem Wasser, welches sich in den tieferen Bassins durch Schmelzen der heruntergeglittenen Gletscher ansammelt. Dies überrascht jeden Reisenden in den Schweizeralpen, jeden, der den Genfersee und die Rhone da, wo sie aus ersterem bei Genf ausflieſst, betrachtet. Das Wasser ist so blau, daſs es schwer ist, sich dabei des Gedankens an einen Farbstoff zu enthalten. Was ist nun die Ursache dieser Farbe? Diese Frage hat Davy**) zu lösen gesucht, und zwar dadurch, daſs er annimmt, diese Farbe sei die eigenthüm-

*) The Quarterly Journ. of Science, N. S. III. 387.

**) Edinb. Journ. of Science IX. 324.

liche Farbe des Wassers, wenn es sich rein und in Masse dem Beobachter darbietet; dagegen sei die Farbe des Meeres grünlich von eingemengten organischen Stoffen, die durch ihre gelbliche Farbe die grüne verursachten. — Ohne die Richtigkeit von Davy's Ansicht gerade bestreiten zu wollen, halte ich mich doch nicht von ihrer Richtigkeit völlig überzeugt; denn verhielte es sich so, so gäbe es noch einen Umstand, welcher die Farbe des Wassers wegnehmen könnte. Bekanntlich hat der Wetternsee in Schweden eine klarere Farbe, als sie sonst bei Seen gewöhnlich ist. An den sehr steilen Ufern am Fuſse des Ombergs besteht der Boden des See's aus langen entblöſsten Klippen-Strecken von Uebergangskalk. Bei ruhigem Wasser und Sonnenschein kann man noch auf 32 Fuſs Tiefe Gegenstände auf dem Boden unterscheiden; allein das Auge entdeckt hierbei nicht den geringsten Schein von Blau, Alles ist klar und farblos, als betrachtete man es durch Krystallglas. In dieser Tiefe würde die blaue Farbe im Wasser des Genfersee's alles Licht aufsaugen, und wie verschieden ist nicht das Wasser im Motala, bei seinem Ausfluſs aus dem Wettern, in Vergleich mit dem Wasser der Rhone, da wo sie aus dem Genfersee ausflieſst. Die kleinen Seen in Dalarna, durch die der Fahluſluſs geht, sind wegen der Reinheit ihres Wassers, welches durch kein einziges Reagens getrübt wird, ausgezeichnet, und auch dieses Wasser zeigt, in Masse betrachtet, keinen Stich in's Blaue oder Grüne. Es bleibt also immer noch das Problem zu lösen übrig, warum das reine Wasser von den Gletschern, schon auf 2 Fuſs Tiefe, so stark blau ist, während es anderes reines Wasser an anderen Orten gibt, wel-

welches keine merkbare Färbung hat, selbst wenn man es in Masse von vielen Fuſs betrachtet.

Gefärbter Schnee.

Vauquelin *) hat seine Untersuchung über einen Farbestoff mitgetheilt, der in Menge einen Schneefall bei Idria in Kärnthen begleitet hatte. Diese Substanz bestand aus Kieselerde 36,75, Thonerde 11,75, kohlensaurem Kalk 17,5, Eisenoxyd 6,25, Titansäure 3,75, organische brennbare Materie 24. War wahrscheinlich eine vom Winde weggewehte stark ausgetrocknete Erde.

*) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 438.

## Pflanzenchemie.

*Pflanzensäuren.* Acidum equisetieum.

Braconnot, von welchem die Pflanzenchemie schon mit so vielen wichtigen Entdeckungen bereichert worden ist, hat dieselben kürzlich noch mit einer neuen Säure vermehrt, die im Equisetum fluviatile enthalten und von ihm Equisetsäure genannt worden ist *). Sie wird auf folgende Art erhalten: Man zerquetscht die Pflanze, preſst sie aus, dampft den Saft bis zum Extract ab, und behandelt dieses mit Alkohol, welcher Zucker, Chlorkalium und essigsaure Talkerde auflöst, und ein Gemenge von Gyps, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali, equisetsaurer Talkerde und einen extractartigen Stoff zurückläſst. Diese in Alkohol unlösliche Masse wird in wenigem Wasser aufgelöst, und von ungelöstem Gyps und schwefelsaurem Kali abfiltrirt, darauf zuerst mit essigsaurer Baryterde zur Abscheidung der Schwefelsäure und Phosphorsäure, und dann mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, wodurch equisetsaures Bleioxyd niederfällt, das man nach völligem Auswaschen durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Man filtrirt die Flüssigkeit ab, und verdunstet sie bei gelinder Wärme, worauf die Equisetsäure in Gestalt einer, aus kleinen verwebten Nadeln bestehenden, farblosen Krystallmasse zurückbleibt. Sie schmeckt sauer, aber weniger scharf als die Weinsäure, und ist auch nicht so auflöslich, wie diese.

*) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 10.

Bei der trockenen Destillation wird sie zerstört, ohne ein Sublimat zu geben. In Alkohol ist sie auflöslich. Sie fällt das essigsaure Bleioxyd und salpetersaure Quecksilberoxydul, welche Niederschläge in Salpetersäure auflöslich sind; salpetersaures Bleioxyd und Silberoxyd werden von ihr nicht gefällt, wenn sie frei von Phosphorsäure ist. Sie fällt die Eisenoxydsalze, nicht aber die Oxydulsalze. Mit den fixen Alkalien gibt sie zerfliefsliche, in Alkohol unlösliche Salze, welche die Salze von Bleioxyd, Zinnoxydul und Silberoxyd stark fällen. Ihre Verbindung mit Ammoniak ist krystallisirbar. Mit Kalkerde, Talkerde und Zinkoxyd bildet sie gummiartige, zerfliefsliche, in Alkohol unlösliche Salze; mit Baryterde eine weifse, emailartige Salzmasse; mit Kupferoxyd ein grünes, schwerlösliches Salz, welches sich, in einer warmen Flüssigkeit gebildet, beim Erkalten in Gestalt kleiner, glänzender, blaugrüner Krystalle absetzt. Das Equisetum fluviatile gibt ungefähr 1 Procent seines Gewichts equisetsaure Talkerde.

Blausäure.

Duflos *) hat eine Untersuchung über die verschiedenen Bereitungsarten der zu medicinischem Behuf bestimmten Blausäure angestellt, woraus hervorzugehen scheint, dafs man kein sicheres Mittel besitzt, die wässerige Blausäure von einem so bestimmten Gehalt zu bekommen, wie es wohl in medicinischer Hinsicht nothwendig wäre. Um diesem Mangel abzuhelfen, soll man einen gewissen Gehalt an wasserfreier Blausäure für die wässerige bestimmen, z. B. 5 Procent, dann eine wässerige Blausäure bereiten, welche weit mehr enthält, ihren Gehalt an Blausäure ausmitteln, und sie dann

*) Kastner's Archiv. XIV. 88.

bis zur gehörigen Stärke verdünnen. Hierzu gibt er folgende Regeln: Trommsdorff's Bereitungsmethode scheint dem Endzweck am sichersten zu entsprechen. 4 Unzen Pulver von reinem krystallisirten Cyaneisenkalium werden in einem Destillirapparat mit einem erkalteten Gemische von $1\frac{1}{2}$ Unze concentrirter Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser vermischt, 24 Stunden lang in dem Apparate gelassen, und darauf mit 8 Unzen Alkohol von 80 pC. vermischt, und davon, unter Abkühlung der Vorlage, 8 Unzen abdestillirt. Auf diese Art erhält man eine Säure, deren Blausäuregehalt zwischen $5\frac{1}{2}$ bis $5\frac{3}{4}$ pC. variirt. Ihr Gehalt an Blausäure wird vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bestimmt, zu der man etwas Ammoniak gefügt hat; sobald nichts mehr niederfällt, setzt man etwas freie Salpetersäure zu, und schüttelt um, wodurch sich das Cyansilber abscheidet, welches 20,3 pC. seines Gewichts Blausäure entspricht, wonach man nachher den Blausäuregehalt berechnet und die Verdünnung einrichtet. Bei den Versuchen, zur Ausfällung der Säure Eisenoxydsalze anzuwenden, wurde nie die ganze Menge erhalten.

Wachssäure. Wenn man, nach Pfaff*), eine völlig neutrale Wachsseife, mit Natron zur Basis, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so geht eine saure Flüssigkeit über, die keine Schwefelsäure enthält, die aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure austreibt, und deren Verbindung mit Alkali nach dem Abdampfen bis zur Trockne, wahrscheinlich durch Verflüchtigung eines Theiles der Säure, alkalisch reagirt, in der Luft feucht wird und in

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. II. 240.

concentrirtem Alkohol löslich ist. Pfaff nennt diese Säure Wachssäure, hat aber nicht einen einzigen Versuch angeführt, der bewiese, daſs sie nicht Essigsäure ist.

Menispermsäure.

Boullay d. ä. *) hat aus der spirituösen Mutterlauge, aus der das Picrotoxin herauskrystallisirt ist, eine krystallinische Substanz erhalten, die geschmacklos ist, das Lackmuspapier schwach röthet, mit den Alkalien neutrale krystallisirbare Salze bildet, und die in kochendem Wasser wenig löslich ist. Boullay erklärt sie für Menispermsäure (Vgl. Jahresber. 1827, pag. 251.). Pelletier hat mit Boullay eine gemeinschaftliche Untersuchung über eine, vom Picrotoxin verschiedene, Salzbasis unternommen, die ersterer in Menispermum Cocculus gefunden zu haben glaubt.

Grünsäure.

Runge reichte im September 1828 der Versammlung deutscher Naturforscher zu Berlin eine kleine Schrift **) ein, worin er die Existenz einer neuen Säure darzulegen sucht, die er Grünsäure nennt. Sie wird auf folgende Art erhalten: Die von den Wurzelfäserchen befreite und gepulverte Wurzel von Scabiosa succisa wird mit Alkohol ausgezogen, und die Auflösung so lange mit Aether vermischt, als noch etwas niederfällt. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen, in Wasser aufgelöst und mit Bleizucker gefällt; dieser Niederschlag gibt bei der Zersetzung mit Schwefelwas-

*) Journal de Pharmacie XIV. 61.

**) Resultate chemischer Untersuchungen der Cynareen, Eupatorien, Radiaten, Cichoreen, Aggregaten, Valerianeen und Caprifolien, in Auffindung und Nachweisung eines diesen Pflanzenfamilien eigenthümlichen Stoffes. Von Dr. Runge in Breslau. (Daraus im Jahrb. der Chemie und Ph. 1828. III. 116.)

serstoffgas die Grünsäure, die nach dem Eintrocknen eine unkrystallisirte, gelbliche, spröde Masse bildet. Sie sättigt die Alkalien, und die gesättigte Auflösung wird in der Luft grün, wobei sie ein Atom Sauerstoff aufnimmt und sich in eine höhere Oxydationsstufe derselben Säure umwandelt, die sich aber mit Zinkamalgam wieder reduciren läfst. Runge nennt die eine gefärbte, und die andere ungefärbte Grünsäure. Sie unterscheiden sich darin von einander, dafs die Salze der einen dunkelgelb, und die der anderen dunkelgrün sind. Wiewohl kein Wort darüber gesagt ist, dafs diese Säure nicht Galläpfelsäure enthalte, welche dieselbe Eigenschaft besitzt, so läfst sich doch wohl annehmen, dafs Runge nicht versäumt habe, sich von der Abwesenheit dieser Säure zu überzeugen. Ausführlicheres darüber verspricht er in seinen phytochemischen Entdeckungen zu geben.

*Vegetabilische Salzbasen.* Jod u. Brom, Reagentien darauf.

Donné*) hat versucht, die von Jod und Brom mit mehreren vegetabilischen Salzbasen entstehenden Farbenveränderungen, als ein Entdeckungs- und Unterscheidungsmittel der einzelnen anzuwenden. Er setzt eine kleine Menge dieser Basen in fester Form unter eine Glocke, unter der sich zugleich etwas Jod oder Brom befindet. Nach einiger Zeit haben sie von dem Gas absorbirt, und dadurch verschiedene Farben bekommen. Von Jod werden Morphin und Brucin braun wie Spaniol, Cinchonin und Strychnin gelb, Narcotin dunkelgrün. Brom gibt schönere aber andere Farben; Morphin wird davon rein gelb, Brucin braun, wie beim anderen, Narcotin röthlich gelb. Vielleicht kann man in einigen Fällen von diesen Angaben

*) Journal de Chimie medicale IV. 223.

Gebrauch machen, wiewohl die meisten der vegetabilischen Salzbasen auf diese Art zuletzt braun werden.

Gewinnung von Morphin.

Unter mehreren angegebenen Methoden, Morphin frei von Narcotin zu gewinnen, zeichnet sich folgende durch ihre Einfachheit aus: Guillermond*) schlägt vor, fein zertheiltes Opium mit seinem vierfachen Gewichte Spiritus von 75 pC. Alkoholgehalt 24 Stunden lang zu maceriren, zu filtriren und auszupressen, darauf mit noch 1 Theil Spiritus zu behandeln, und die klare Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak in geringem Ueberschufs zu vermischen, wodurch das Morphin nach einigen Stunden vollständig ausgefällt wird, und von ½ Unze Opium nach dem Auswaschen mit Wasser 20 bis 22 Gran schwach gefärbtes Morphin, oder 9 Drachmen vom Pfund gibt.

Staples**) empfiehlt, 4 Th. Opium mit 3 Th. Essigsäure, die mit 3 Th. Wasser verdünnt ist, bei 20° bis 25° 24 Stunden lang zu maceriren, zu filtriren, auszupressen, und diese Behandlung mit einer neuen Quantität zu wiederholen; darauf zu den filtrirten sauren Flüssigkeiten ein Gemenge von Alkohol und Ammoniak auf die Art zuzumischen, dafs nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, was am besten dadurch geschieht, dafs man die alkalische Flüssigkeit so giefst, dafs sie über der sauren stehen bleibt. Während sie sich nachher von selbst langsam mit einander vermischen, schiefst das Morphin an, welches man nach vollständiger Absetzung mit verdünntem Spiritus auswäscht. Diese Operation gibt, bei gröfserem Ver-

*) Journal de Pharmacie XIV. 426.

**) Journal de Chemie medicale IV. 496.

brauch von Reagentien, die verloren gehen, 9½ Drachmen Morphin auf 1 Pfund Opium.

Trennung von Morphin u. Narcotin.

Henry d. j. und Plisson*) schlagen als eine bequeme Methode zur Trennung von Morphin und Narcotin vor, das Gemenge dieser beiden Basen mit einer sehr schwachen Salzsäure zu behandeln, sie mit Morphin zu sättigen, dann noch etwas mehr freie Säure zuzusetzen, diese sich wieder sättigen zu lassen, wieder etwas Säure zuzusetzen, bis sich die Flüssigkeit gelinde sauer erhält; das nur in einer concentrirteren Säure lösliche Narcotin bleibt dann ungelöst zurück.

Anichini**) empfiehlt ein ähnliches Verfahren mit Essigsäure, die nicht so verdünnt angewendet zu werden braucht. Wenn während des Abdampfens des essigsauren Salzes Trübung eintritt, so entsteht diese von Narcotin, welches man abfiltrirt. Anichini bemerkt dabei, daſs bei der Entfärbung des essigsauren Salzes durch Blutlaugenkohle so viel Morphin mit der Kohle verbunden bleibt, daſs es sich, bei einigermaſsen bedeutender Präparation, der Mühe lohne, es mit Schwefelsäure auszuziehen.

Gewinnung von Chinin.

Cassola hat eine Methode zur Bereitung der vegetabilischen Salzbasen aus der Chinarinde angegeben, aus der sich vielleicht nützliche Modificationen bei dem gewöhnlichen Prozesse entnehmen lassen. Man kocht 2 Pfund gelbe Chinarinde in 12 Pfund Wasser, in dem man 1½ Unze kaustisches Kali aufgelöst hat; das Decoct wird abgeseiht, die Rinde ausgepreſst und so lange ausgewaschen, bis sie kaum mehr gefärbt ist. Sie

*) A. a. O. pag. 149.

**) Bullet. des Sciences medicales, 1828. pag. 86.

wird hierauf mit 15 Pfund Wasser gekocht, zu dem man vorher 1 Unze Schwefelsäure gemischt hat. Dies wiederholt man zweimal, nimmt aber nachher jedesmal nur 1 Drachme Schwefelsäure. Die sauren Flüssigkeiten giefst man zusammen, sättigt die freie Säure mit fein gepulvertem Marmor, giefst die neutrale Flüssigkeit ab, und schlägt daraus die vegetabilischen Basen mit kohlensaurem Alkali nieder. Von dem zugleich niedergefallenen kohlensauren Kalk trennt man sie durch die gewöhnliche Behandlung mit Alkohol.

Vegetabilische Salzbasis in der Caincawurzel.

Brandes*) hat in der sogenannten Caincawurzel (Chiococco racemosa), die in Brasilien für ein specifisches Mittel gegen Wassersucht gehalten wird, eine neue vegetabilische Salzbasis gefunden, die er mit dem Emetin vergleicht. Wird die mit der Wurzel bereitete spirituöse Infusion mit kaustischem Kali (nicht mit Ammoniak) vermischt, so entsteht ein starker gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen ein weifses Pulver bildet, welches in kochend heifsem Alkohol auflöslich ist. Eben so löst es sich in Säuren, aus denen es durch Ammoniak in weifsen Flocken gefällt wird. Mit Schwefelsäure gibt es eine gummiartige Verbindung.

Digitalis.

Meylink**) hat einige Versuche über die vegetabilische Salzbasis angestellt, die Le Royer in der Digitalis zu finden glaubt (Jahresb. 1826, pag. 245.). Aber statt einer krystallisirenden alkalischen, erhielt er eine in Wasser lösliche extractartige Substanz, die sich beim Abdampfen, unter Bildung von Extractabsatz, brauner färbte, aber

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. II. 488.

**) Buchner's Repertorium XXVIII. 238.

die giftigen Wirkungen der Digitalis hervorbrachte. Dieser Gegenstand scheint also zu seiner sicheren Ermittelung einer weiteren Untersuchung zu bedürfen.

Salzbasis in der Belladonna.

In vorhergehenden Jahresberichten habe ich die Versuche von Brandes (1822, pag. 97.) und von Runge (1826, pag. 243.), aus der Belladonna eine Salzbasis abzuscheiden, angegeben. Ich habe nun noch zwei andere Untersuchungen hierüber anzuführen. Die eine ist von Ranque und Simonin *); wenn man nach ihnen Belladonna mit Aether auszieht, diese Auflösung mit Wasser vermischt und den Aether abdestillirt, so erhält man als Rückstand eine säuerliche gelbe Auflösung, auf welcher eine harzartige Substanz schwimmt, die nichts von den Wirkungen der Belladonna besitzt. Wird diese Auflösung abgedampft, so erhält man eine warzenförmige Masse, welche den wirksamen Bestandtheil enthält, allein noch in unreinem Zustand. Man löst sie in Wasser auf, vermischt sie mit basisch essigsaurem Bleioxyd, welches den Farbstoff niederschlägt, und zersetzt das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas. Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Verjagung der freien Essigsäure abgedampft, darauf mit reiner Talkerde und Alkohol vermischt und gekocht, dann kochendheiſs abfiltrirt und abgedampft, wobei sich das Atropin pulverförmig absetzt. Es ist graulich, alkalisch, vereinigt sich mit den Säuren zu Salzen, und besitzt, sowohl für sich als in Salzform, die eigenthümliche Wirkung der Belladonna auf die Pupille. — Sie glauben, daſs in

*) Journal de Pharmacie XIV. 255.

der Belladonna das Atropin mit Aepfelsäure vereinigt sei.

Die zweite Methode gibt Tilloy an *). Man nimmt das mit Wasser bereitete Extract der Belladonna, zieht es mit Alkohol vollständig aus und verdunstet diese Auflösung. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst und zum Extract abgedampft, welches man in Alkohol von 85 pC. auflöst; diesen destillirt man wiederum ab (man sieht nicht den Grund dieser wiederholten Auflösung und Abdampfung ein), löst den Rückstand in Wasser, und behandelt die Auflösung mit reiner Talkerde. Hierbei entwickelt sich etwas Ammoniak. Das Gemenge mit der Erde wird ausgewaschen und mit kochend heifsem Alkohol ausgezogen. Dieser wird abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt. Diese Auflösung in Aether wird abgedampft, der Rückstand in saurem Wasser aufgelöst und aus der filtrirten Auflösung das Atropin durch ein Alkali niedergeschlagen. Der Niederschlag besitzt alkalische Eigenschaften, ist in der Wärme schmelzbar, brennt mit Flamme wie ein Harz, und gibt mit den Säuren nicht krystallisirbare Salze. Das kleinste Stäubchen davon erweitert die Pupille.

Zerfliefsliche vegetabilische Salzbase.

Boussingault**), der auf einer Reise in Süd-Amerika durch chemische Untersuchungen schon mehr Entdeckungen gemacht hat, als viele Andere, die beständig ihr Laboratorium zur Hand haben, hat in Gesellschaft von Roulin eine vegetabilische Salzbase entdeckt, merkwürdig wegen ihrer, dem Strychnin gleichkommenden, giftigen Eigenschaften, wegen ihrer Löslichkeit in Wasser, und

*) Journal de Chimie medicale IV. 608.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXVIII. 24.

Zerfliefslichkeit. Er hat ihr noch keinen Namen gegeben. Sie ist in einer, zur Vergiftung der Pfeile bestimmten und in Südamerika im Handel vorkommenden, giftigen Substanz, dem Curara, enthalten, welche, nach den von v. Humboldt darüber mitgetheilten Nachrichten, aus der Rinde und dem Splint einer, den Strychneen ähnlichen oder zu ihrer Klasse gehörenden Pflanze, einer Liane, die da, wo sie vorkommt, Mavacure genannt ist, bereitet wird, indem man das mit Wasser bereitete, wohl concentrirte Extract derselben mit einer ebenfalls concentrirten, gummösen Auflösung einer anderen Pflanze vermischt, um ihm dadurch Consistenz zu geben und es auf den Pfeilspitzen befestigen zu können. Diese Pfeile tödten schon durch eine ganz schwache Verletzung der Haut; allein verschluckt, wirkt dieses Gift nicht gefährlich. Mehrere Thiere starben davon innerhalb 2 bis 10 Minuten, ohne dafs aber, wie beim Strychnin, Convulsionen in den Rückenmuskeln oder Erbrechen eintraten. Aus diesem Gift, so wie es im Handel vorkommt, und das wie ein braunes Harz aussieht, hat Boussingault die Salzbasis auf folgende Art ausgezogen: Es wurde gepulvert, mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol mit Wasser vermischt und abdestillirt. Die zurückbleibende wässerige Auflösung wurde von niedergefallenem Harz abfiltrirt, durch Kochen mit Blutlaugenkohle entfärbt, und mit einer Galläpfel-Infusion gefällt. Der Niederschlag ist hellgelb und enthält das Gift, mit Gerbstoff verbunden; er wurde gut ausgewaschen, mit kochendem Wasser vermischt, und so viel Oxalsäure zugesetzt, dafs sich Alles auflöste, worauf Magnesiahydrat im Ueberschufs zugefügt und die Flüssigkeit

damit digerirt wurde. Die Talkerde verbindet sich mit dem Gerbstoff und der Oxalsäure, und die vegetabilische Salzbasis bleibt in der Auflösung. Eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, löste dieser die Base mit Hinterlassung von etwas oxalsaurer Talkerde auf. Nach Abdampfung des Alkohols blieb eine syrupdicke Masse zurück, die unter einer Glasglocke, neben einer Schale voll Schwefelsäure, zu einer blaſsgelben, hornartigen Masse eintrocknete. Sie hat einen äuſserst bitteren Geschmack. In der Hitze wird sie zersetzt und verbrennt ohne Rückstand. Sie ist sowohl in Wasser als Alkohol leichtlöslich, färbt Curcumä braun, stellt die blaue Farbe von geröthetem Lackmus wieder her, neutralisirt die Säuren vollkommen, und gibt mit Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure Salze, die nicht krystallisiren und in Wasser leichtlöslich sind. Von Terpenthinöl und von Aether wird sie nicht aufgelöst. Concentrirte Salpetersäure färbt dasselbe blutroth, und Schwefelsäure carminroth. Das Curara enthält kein Strychnin, und die neue Base ist darin mit Essigsäure verbunden. Es ist hierbei an die von Pelletier und Caventou geäuſserte Vermuthung (Jahresb. 1826, pag. 239.) zu erinnern, daſs das analoge Anthiargift seine giftigen Wirkungen ebenfalls von einer in Wasser löslichen vegetabilischen Salzbasis habe.

Dana*) hat in der Wurzel von Sanguinaria canadensis, welche in Nordamerika officinell ist, eine neue vegetabilische Salzbasis gefunden, die er Sanguinarin nennt. Die Wurzel wird mit Alkohol digerirt, wodurch man eine rothe Auflö- Sanguinarin.

*) Journ. de Ch. medic. IV. 384.

sung erhält. Ammoniakhaltiges Wasser scheidet daraus eine rothe Substanz ab, die man mit Wasser auswäscht, darauf mit Wasser und Blutlaugenkohle kocht, und davon das Wasser abfiltrirt. Das kohlehaltige Gemenge wird darauf mit Alkohol ausgekocht, welcher die Salzbasis auflöst und sie nach dem Abdampfen als eine weiſse oder perlfarbene Masse zurückläſst. Es schmeckt bitter, reagirt auf Curcumä alkalisch, gibt mit Säuren eigene Salze, die verschieden nüancirte rothe Farben haben. In Wasser ist es unlöslich, aber in Alkohol und Aether leichtlöslich.

Neue veget. Salzbasis.

Pelletier*) gibt an, daſs eine im Handel vorkommende Rinde, die bald China de Calysaya, bald China de Carthagena genannt wird, aber doch keiner von diesen ganz gleich kommt, und wahrscheinlich gar nicht die Rinde einer Cinchona-Art ist, eine eigene krystallisirbare Substanz enthalte, welche weder Cinchonin noch Chinin sei, welche mit Schwefelsäure eine geléeartige Verbindung, wie Gallertsäure, und mit Salzsäure ein Salz in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen gebe.

Salicin.

Buchner**) hat den fiebervertreibenden Stoff in der Rinde vom Salix pentandra zu isoliren versucht. Man fällt eine Infusion der Rinde mit essigsaurem Blei, filtrirt, behandelt mit Schwefelwasserstoffgas und mit Blutlaugenkohle, sättigt darauf die freie Essigsäure mit Ammoniak und dampft ab. Das essigsaure Ammoniak verflüchtigt sich gröſstentheils, und es bleibt eine fast farblose extractivartige, intensiv bittere Masse zurück. Nach Buchner soll sich diese Substanz, so wie noch

*) Journ. de Pharm. XIV. 468.

**) Kastner's Archiv. XIV. 251.

einige andere, die er in der Columbo, der Quassia, Simaruba und dem amerikanischen Pfeilgift, Urari oder Wurali, entdeckt hat, den vegetabilischen Salzbasen anreihen. Wenn hier das Wort Urari das verstümmelte Curara ist, so hat Buchner ganz ohne Zweifel die von Boussingault entdeckte Salzbase unter Händen gehabt.

*Indifferente Pflanzenstoffe.* Verhalten von Zucker zu Arseniksäure.

Elsner*) hat beobachtet, daſs sich eine concentrirte Auflösung von Arseniksäure, in der man Rohrzucker aufgelöst hat, nach einer Weile roth, und darauf schön purpurroth färbt, was noch lange fortfährt, bis nach einigen Wochen die Farbe rothbraun geworden ist. Dieselbe Farbenveränderung entsteht mit Traubenzucker und Stärkezucker; Milchzucker färbt rothbraun, Mannazucker ziegelroth, Harnzucker dagegen gar nicht. Weder arsenichte Säure noch arseniksaure Salze, noch Phosphorsäure bringen etwas Aehnliches hervor; eben so wenig Gummi und Stärke, wenn sie in Arseniksäure aufgelöst werden. Um auszumitteln, ob hierbei der Zucker eine Veränderung erlitten habe, zersetzte Elsner die Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas, und dampfte die Flüssigkeit ab; er erhielt dadurch einen braunen Syrup, der sich wie gewöhnlicher Zuckersyrup verhielt. Hieraus schlieſst er, daſs jene Färbung durchaus nicht auf einer chemischen Veränderung der zusammenwirkenden Stoffe beruhe. Indessen scheinen seine Versuche das Gegentheil zu beweisen; denn da er gepulverten weiſsen Zucker auflöste, und einen braunen Syrup, also einen gefärbten, nicht krystallisirten Zucker wieder erhielt, so scheint dies doch anzudeuten, daſs die Färbung des Zuckers von

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. II. 348.

einer Veränderung in seiner Zusammensetzung herrühre.

Gallertsäure mit Zucker.

In Frankreich bekam man von einem Colonialzucker einen schleimigen Syrup, aus dem der Zucker nur schwierig anschofs, und dadurch bei dem Raffiniren Verlust veranlafste. Ein solcher schleimiger Syrup ist von Guibourt*) untersucht worden, welcher darin gallertsaure Kalkerde fand. Als der Syrup mit seinem doppelten Gewicht Wasser verdünnt wurde, fiel eine weifse Masse nieder, die sich leicht als gallertsaure Kalkerde erkennen liefs. Man vermuthet, dafs diese Gallertsäure von der Anwendung der Rinde einer Ulmus-Species, als eines in Westindien üblichen Klärungsmittels, herrühre.

Pflanzenleim und Eiweifs.

Zenneck**) hat den Kleber von Spelz untersucht, wie es scheint, in der Absicht, die von mir in meinem Lehrbuch der organischen Chemie darüber mitgetheilten Angaben näher zu prüfen. Er schliefst seine Arbeit mit einer analytischen Vergleichung zwischen der Zusammensetzung des Rückstandes, der beim Ausziehen des coagulirten Eiweifses mit Alkohol zurückbleibt, und dem Rückstande, den Beccaria's Kleber bei der Behandlung mit kochendem Alkohol zurückläfst, woraus er den gewifs richtigen Schlufs zieht, dafs Eiweifs und Pflanzeneiweifs (Kleberrest, wie er es nennt) nicht für identische Stoffe betrachtet werden können, ungeachtet ihres übrigens ziemlich ähnlichen Verhaltens zu Reagentien. Bei seinen Analysen läfst sich bemerken, dafs das Resultat von

*) Journ. de Chimie med. IV. 575.

**) Kastner's Archiv XV. 81.

von der Analyse des Eiweifses sich dem, welches Gay-Lussac und Thénard aus ihren Versuchen gezogen haben, nicht nähert, welchem letzteren jedoch das Resultat von Zenneck's Analyse von dem sogenannten Kleberrest, wenn nicht nahe, doch wenigstens näher kommt.

Bonastre *) hat gezeigt, dafs Saamen, die viel Pflanzeneiweifs enthalten, wie z. B. von Mimosa scandens, Dolichos pruriens u. a. beim Uebergiefsen mit Salzsäure diese zuerst violett, und darauf dunkelblau färben, woraus also hervorgeht, dafs das Pflanzeneiweifs auch in diesem Verhalten sich dem gewöhnlichen Eiweifs analog verhält. Eine solche Färbung des Mehls hat Vauquelin schon vor längerer Zeit beobachtet, ohne dafs sich jedoch damals die Ursache davon mit Sicherheit einsehen liefs. Runge **) hat ein ähnliches Verhalten bei mehreren, zu den Rubiaceen gehörenden Pflanzen beobachtet, was wohl ebenfalls derselben Ursache zugeschrieben werden könnte.

Fette Oele.

Eine interessante und ausführliche Arbeit über die physischen Eigenschaften und die Brennbarkeit der fetten Oele ist von Schübler und Bentsch angestellt worden ***). Sie haben 30 verschiedene Arten in Beziehung auf spec. Gewicht, Flüssigkeit, auf die Quantität, die in einer gegebenen Zeit verbrennt, auf die Wärme-Quantität, die dabei entwickelt wird, u. s. w. untersucht. Da sich aber ihre Resultate nicht wohl anders mittheilen liefsen, als dafs man die Arbeit so gut wie

*) Journ. de Ch. medic. IV. 319.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. III. 115.

***) Untersuchung über die fetten Oele Deutschlands. Tübingen 1828.

ganz abschriebe, so mufs ich mich mit einer blossen Hinweisung auf dieselbe begnügen.

Ceroxylin. Bonastre*) hat das Wachs von Ceroxylon Andicola untersucht. Löst man das Wachs, nachdem man es mit kaltem Alkohol vollständig ausgezogen hat, in kochend heifsem Alkohol auf und filtrirt kochend heifs, so verwandelt sich die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer milchigten, gelatinösen Masse, die nach Verlauf einiger Monate Krystallisationen zu zeigen anfängt, die nachher wie Vegetationen zunehmen, und nach dem Austrocknen der Masse feine, seidenglänzende Krystallfedern hinterlassen, die beim Reiben im Dunkeln stark phosphoresciren. Dieses krystallinische Fett nennt er Ceroxylin.

Campher. Wenn man, nach Libri**), eine riechende Substanz, wie z. B. Campher, dem Durchgang eines electrischen Stroms einige längere Zeit aussetzt, so soll ihr Geruch allmälig abnehmen, und zuletzt ganz aufhören (die Art der Bewerkstelligung des Versuchs ist nicht angegeben). Wird ein so behandelter Campher herausgenommen, so ist er geruchlos und erlangt erst nach einiger Zeit seine vorigen Eigenschaften wieder.

Spec. Gewicht flüchtiger und fetter Oele. Brandes***) hat das spec. Gewicht mehrerer flüchtiger und fetter Oele bei + 15° Temp. bestimmt. Folgende sind hiervon die Zahlenresultate:

| Oel von | |
|---|---|
| Achillea millefolium | 0,8520 |
| Terpenthinöl (rectif.) | 0,8725 |

*) Journ. de Pharm. XIV. 346.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXVII. 100.

***) Bulletin des Sciences math. et phys. April 1828. p. 278.

| | |
|---|---|
| de Cedro | 0,8786 |
| de Bergamo | 0,8856 |
| Terpenthinöl (unrectif.) | 0,8910 |
| Dippelsöl | 0,8935 |
| Thymus Serpyllum | 0,9050 |
| Citr. Aurant. flores | 0,9085 |
| Ruta officinalis | 0,9110 |
| Rosmarinus off. | 0,9150 |
| Juniperus Sabina | 0,9155 |
| Galbanum | 0,9165 |
| Tanacetum vulgare | 0,9315 |
| Juniperus communis | 0,9350 |
| Cuminum Cyminum | 0,9450 |
| Origanum vulgare | 0,9465 |
| Cajeputi | 0,9474 |
| Lavandula | 0,9480 |
| Mentha piperita | 0,9550 |
| Carum Carvi | 0,9598 |
| Valeriana off. | 0,9650 |
| Mentha crispa | 0,9696 |
| Artemisia Absinthium | 0,9725 |
| Laurus Sassafras | 1,1420 |
| Apium Petroselinum (starr) | 1,1650 |
| Copaivabalsam | 0,9925 |
| Perubalsam | 1,1475 |
| Schweinefett | 0,9120 |
| Fettes Oel von Mohnsaamen | 0,9125 |
| „ „ „ grünen Oliven | 0,9135 |
| „ „ „ gelben Oliven | 0,9220 |
| „ „ „ weiſsen Oliven | 0,9275 |
| Gereinigtes Rüböl | 0,9155 |
| Frisch ausgepreſstes Rüböl | 0,9200 |
| Kalt ausgepreſstes Mandelöl | 0,9215 |
| Sperma Ceti | 0,9285 |

| | |
|---|---|
| Leinöl . . . . . . . . . . . . . | 0,9530 |
| Ricinöl . . . . . . . . . . . . . | 0,9748 |
| Theer . . . . . . . . . . . . . | 1,1025 |

Sassafrasöl. Bonastre *) hat das Sassafrasöl untersucht. Durch Schütteln mit Wasser trennt es sich in ein schwereres, in demselben untersinkendes, und in leichteres, obenauf schwimmendes Oel. Von Salpetersäure wird es, wie das Nelkenöl, allmälig roth gefärbt, wird aber nicht, wie dieses, von Chlor grün, wiewohl es sich damit verdickt. Von Ammoniakgas wird es consistenter und etwas trübe, gibt aber damit keine Krystalle, und verbindet sich nicht mit kaustischem Alkali. Ist es mit Terpenthinöl verfälscht, so lassen sie sich durch Wasser trennen, worin das Sassafrasöl untersinkt, während das Terpenthinöl obenauf schwimmt. Von Nelkenöl kann es durch kaustisches Alkali getrennt werden, welches das letztere zurückhält, während das Sassafrasöl überdestillirt.

Stearopten in Neroliöl. Boullay **) hat gezeigt, dafs beim Sättigen von Alkohol mit Neroliöl ein weifses, krystallinisches, geschmack- und geruchloses Stearopten niederfällt, welches in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwerlöslich und in Aether leichtlöslich ist, woraus es durch Alkohol niedergeschlagen wird. In Alkali ist es löslich, es schwimmt auf Wasser und schmilzt unter + 100°.

Copaivabalsam. Ader ***) gibt folgende Methode an, um ohne Destillation aus dem Copaivabalsam das flüchtige Oel abzuscheiden. Man giefst in einen Glaskol-

*) Journ. de Ch. medic. IV. 484.

**) Journ. de Pharm. X. 497.

***) A. a. O. pag. 609.

ben 100 Th. Alkohol von 85 pC., und 100 Th. Copaivabalsam, schüttelt wohl um und setzt dann $37\frac{1}{2}$ Th. Seifensiederlauge von Natron zu, womit man wiederum stark umschüttelt, und setzt dann 150 Th. Wasser zu. Das Natron verbindet sich mit dem Harz, und das Oel, welches keine Verwandtschaft zum ersteren hat, wird frei und schwimmt obenauf.

Unverdorben *) hat eine Beschreibung von einer Zerspringungserscheinung gegeben, welche nach dem Schmelzen erstarrte Harzmassen zeigen, wenn sie von einem spitzen Körper berührt werden, oder wenn ein Punkt des erstarrten Harzes stärker abgekühlt wird, als das übrige. Diese Erscheinung ist von derselben Natur, wie das Zerspringen der Glasthränen. Unverdorben hat gezeigt, daſs, bei Beobachtung gewisser Umstände hierbei, das Zerspringen in einer gewissen Regelmäſsigkeit geschehen kann. Springen von erstarrendem Harz.

Derselbe hat eine Untersuchung über das Gummilack angestellt **), welches er in mehrere Harze von eigenthümlichen Characteren zerlegt hat. Kocht man Körnerlack mit Spiritus von 65 pC. Alkoholgehalt so lange aus, als dieser noch etwas auflösen kann, so bleibt ein Gemenge von Wachs, John's Lackstoff, und fremden Stoffen zurück. Der sogenannte Lackstoff ist in Spiritus von 65 pC. löslich, wenn man diesen mit Salzsäure versetzt und bis zum Kochen erhitzt; aus dieser Auflösung wird er durch Wasser gefällt, ohne daſs von der Säure mitfällt. Hierdurch unterscheidet er sich von einer damit ähnlichen Substanz, die man durch Analyse von Gummilack.

*) Poggendorff's Annalen XII. 411.

**) A. a. O. XIV. 116.

Fällung einer Auflösung von Gummilack in Kali vermittelst Chlorgas, und Behandlung des gefällten Harzes mit Alkohol erhält. Die dabei ungelöst bleibende gelatinöse Masse wird nicht von Alkohol und Säure aufgelöst.

Die kochendheiſs filtrirte Auflösung von Körnerlack in 65 p C. Alkohol setzt eine eigene gelatinöse Substanz ab, die nicht alle Charactere von Harz, aber damit doch gröſsere Analogie als mit anderen Stoffen hat.

Wird die von dieser Substanz abfiltrirte klare Auflösung destillirt, bis aller Alkohol abgedunstet ist, so bleibt in der Retorte auf dem Wasser schwimmend das Harz zurück. In dem Wasser ist eine Portion Harz aufgelöst, das sich durch Säure niederschlagen läſst.

Das auf dem Wasser schwimmende Harz ist in einem gleichen Volum wasserfreien Alkohol löslich. Wird diese Auflösung mit ihrem achtfachen Volum Aether vermischt, so coagulirt sie unter Abscheidung einer gelatinösen Masse, die eine Verbindung von Aether mit einem Harz ist, welches 70 Procent vom Gewicht des Gummilacks ausmacht, und beim Verdunsten des Aethers in der Luft erhärtet. Dasselbe ist in der Kälte sowohl in 56 procentigem als in wasserfreiem Alkohol löslich. Es verbindet sich leicht mit Kali und wird aus der Flüssigkeit nicht durch überschüssiges Kali ausgeschieden. In dieser Auflösung befindet sich etwas Oelsäure und Margarinsäure, die im Gummilack enthalten sind. Dieses Harz gehört zu denen, deren Auflösung in Alkohol eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd fällen (Jahresb. 1829, pag. 262.).

Die Auflösung in Aether, aus der sich das

meiste Gummilackharz abgesetzt hat, enthält Oelsäure, Talgsäure und zwei Harze. Man dampft den Aether ab, löst den Rückstand in Alkali auf und schlägt mit Bleizucker nieder, welcher diese Körper in Verbindung mit Bleioxyd abscheidet. Alkohol nimmt aus dem Bleiniederschlag das ölsaure und margarinsaure Salz auf, und läſst die Verbindung des Harzes ungelöst zurück. Beide können nachher, jedes für sich, durch Salzsäure zersetzt werden. — Das Harz wird darauf wieder in kalter Kalilauge aufgelöst, und diese Verbindung mit schwefelsaurer Talkerde gefällt, wodurch man das Harz vom Alkali auf die Talkerde überträgt; die neue Verbindung schlägt sich nieder und wird mit Wasser ausgewaschen, worauf man sie mit kaustischem Kali behandelt, welches das eine Harz daraus aufnimmt, und das andere in Verbindung mit der Talkerde läſst. Wird das in Kali gelöste mit Salzsäure ausgefällt, so erhält man ein braunes Harz, welches nicht ganz erhärtet, welches bei + 100° schmilzt, und sowohl in Aether als Alkohol leichtlöslich ist.

Das Harz nun, welches mit der Talkerde verbunden bleibt, ist von besonderer Merkwürdigkeit. Salzsäure zieht die Erde aus und läſst das Harz als ein braungelbes Pulver zurück. Es ist in 20 Th. kaltem Alkohol und in 15 Th. Aether löslich, und krystallisirt bei ihrem Verdunsten. Am gröſsten werden die Krystalle, wenn man eine mit Salzsäure vermischte Auflösung in Aether abdampft, wobei sich die Säure nicht mit dem Harz verbindet. Dieses Harz schmilzt zu einem sehr dunklen Liquidum. Von Alkali wird es mit violetter Farbe aufgelöst, und das Kaliharz von der concentrirten Lauge niedergeschlagen. Seine Verbindungen mit

Bleioxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul sind violett, mit Eisen-, Kupfer- und Quecksilberoxyd rothbraun. Seine Auflösung in Alkohol wird von einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol niedergeschlagen. Die Menge dieses und des anderen in Aether löslichen Harzes im Gummilack ist nur sehr geringe, und beide zusammen betragen höchstens 2 Procent.

Coniin. Brandes und Gieseke *) geben folgende Methode an, den giftigen Bestandtheil des Schierlings, den sie Coniin nennen, zu isoliren: Man digerirt frischen, zerstofsenen Schierling (Conium maculatum) einige Tage lang mit Alkohol, dampft die Auflösung zum Extract ab, weicht dieses darauf mit etwas Wasser auf, vermischt es mit Talkerde, Thonerde oder Bleioxyd, und trocknet ein. Die trockne Masse wird mit einem Gemenge von Alkohol und Aether ausgezogen. Nach Verdunstung des Lösungsmittels bleibt das Coniin zurück. Es hat keine alkalische Eigenschaften. Ein halber Gran tödtet ein Kaninchen mit denselben Symptomen, wie Strychnin.

Plumbagin. Dulong d'Astafort **) hat in der Wurzel von Plumbago europaea einen neuen, krystallisirbaren Pflanzenstoff entdeckt, den er Plumbagin nennt. Es wird auf folgende Art erhalten: Man digerirt die Wurzel und besonders die Rinde einige Tage lang mit Aether, destillirt die Auflösung im Wasserbad ab und kocht den schwarzen Rückstand mit Wasser, welches man kochendheifs abgiefst und aus dem das Plumbagin niederfällt; dieselbe Portion Wasser giefst man auf das

*) Journ. de Ch. medic. IV. 138.

**) Journ. de Pharm. XIV. 441. u. 454.

Ungelöste wieder zurück und setzt das Auskochen so lange fort, als noch etwas aufgelöst wird. Das Ungelöste ist eine schwarze, fette Materie, welche die Hände bleischwarz färbt, ohne dafs sich diese Farbe nachher abwaschen läfst. Das aus dem Wasser abgesetzte Plumbagin wird darauf in Aether aufgelöst, aus dem es beim Verdunsten in rothgelben, glänzenden Krystallgruppen anschiefst, deren einzelne Krystalle jedoch zu klein sind, als dafs sich ihre Form bestimmen liefse. Auf der Zunge erregt es im ersten Augenblick einen zuckerartigen, bald aber einen scharfen und brennenden Geschmack. Es schmilzt bei gelinder Wärme und krystallisirt beim Erkalten. Bei einer höheren Temperatur zersetzt es sich theilweise mit Hinterlassung einer glänzenden Kohle, theils sublimirt es sich in gelben Krystallen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, und färbt es dabei gelb; in kochendem Wasser dagegen löst es sich in weit gröfserer Menge und mit rothgelber Farbe auf. Seine Auflösung reagirt auf Lackmus weder alkalisch noch sauer. Es ist sowohl in Alkohol als Aether leichtlöslich. Es verbindet sich nicht mit Säuren, die auch nichts zu seiner leichteren Löslichkeit in Wasser beitragen. Von concentrirten Säuren wird es mehr aufgelöst, daraus aber vom Wasser niedergeschlagen. Dagegen verbindet es sich leicht mit Alkali, welches dasselbe viel löslicher in Wasser macht, und seine gelbe Farbe in roth umändert. Säuren stellen die rothe Farbe wieder her. Es ist für die Einwirkung von Basen so empfindlich, dafs es von Bleiessig roth wird, und sich nach einer Weile eine carmoisinrothe Verbindung niederschlägt.

Kryst. Stoff aus Bohnen.

Vauquelin*) hat eine Art schwarzer Bohnen von Isle de France untersucht, welche giftige Eigenschaften besitzen. Diese Bohnen geben mit Wasser eine dunkelbraune Infusion, welche nach dem Abdampfen eine schwarze Substanz absetzt, die mit glänzenden grauen Krystallen gemengt ist. Werden diese Krystalle herausgelesen und wieder mit kochendem Wasser behandelt, so lösen sie sich auf, und krystallisiren beim Erkalten farblos heraus, während die mitfolgende schwarze Substanz aufgelöst bleibt. Diese krystallisirte Substanz hat folgende Eigenschaften: sie ist in Alkohol und in Aether auflöslich; ihre Auflösung in Wasser färbt die Eisensalze grün, und wenn diese grüne Flüssigkeit mit Brunnenwasser vermischt wird, so bekommt sie einen Stich in's Purpurrothe. Destillirtes Wasser bewirkt dies nicht. Sie ist kein Salz, enthält aber Stickstoff, und gibt bei der Destillation Ammoniak. Von Alkalien wird sie sehr leicht und mit intensiv purpurrother Farbe aufgelöst.

Der schwarze, glänzende Farbestoff, welcher sich beim Verdunsten der Infusion von diesen Bohnen absetzt, enthält ebenfalls Stickstoff, und wird ohne Zersetzung von Schwefelsäure aufgelöst. Er scheint die Ursache der glänzend schwarzen Farbe dieser Bohnen zu sein.

Hesperidin.

Lebreton**) hat in den unreifen Pomeranzen eine eigene, krystallisirbare Substanz gefunden, die er Hesperidin nennt, weil Citrus in dem natürlichen System zu der Familie der Hesperidäen gehört. Folgendes ist seine Vorschrift, das

*) Annales de Chimie et de Physique, XXXVII. 173.

**) Journ. de Pharm. XIV. 377.

Hesperidin auszuziehen: Von unreifen Pomeranzen, die einen Durchmesser von 6 Linien erlangt haben, nimmt man mit einem Messer mit silberner Klinge die äufsere grüne Schale ab, und nimmt die innere Substanz heraus, die man beide wegwirft. Darauf zieht man den weifsen Theil der Schale mit reinem Wasser von + 25° bis 30° aus. Die so erhaltene braune, bittere Auflösung dampft man bis zu ¾ ab, seiht von abgesetztem Pflanzeneiweifs ab, sättigt mit Kalkwasser, so dafs die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und dampft zur Syrupdicke ab. Diesen Syrup zieht man mit wasserfreiem Alkohol aus, so lange dieser noch etwas aufnimmt. Dabei bleiben äpfelsaurer Kalk, Gummi und gefärbtes Extract ungelöst zurück. Die Auflösung in Alkohol vermischt man mit etwas Wasser, destillirt den Alkohol ab, und trocknet dann den Rückstand im Wasserbade ein. Die eingedampfte Masse bringt man in eine Flasche und übergiefst sie mit ihrem 20fachen Gewichte destillirtem Essig, womit man sie so lange umschüttelt, bis sie sich aufgelöst hat. Diese Auflösung läfst man dann lange in völliger Ruhe, wobei sich das Hesperidin als ein weifses Pulver abscheidet, das sich allmälig zu warzenförmigen Krystallgruppen vereinigt. Man kann statt des Essigs Wasser nehmen, allein dann geht es viel langsamer. Die Krystalle werden gut ausgewaschen. Das Hesperidin hat folgende Eigenschaften: Es hat einen schwach bitteren Geschmack, über + 109° erhitzt, schmilzt es und sieht dann wie ein geschmolzenes Harz aus. Nach dem Erstarren bleibt es durchsichtig, gelblich, und wird durch Reiben electrisch; hat aber dann das Vermögen verloren, nach dem Wiederauflösen zu

krystallisiren, und hat einen anfänglich süfsen, hintennach bitteren Geschmack bekommen. In einer höheren Temperatur wird es völlig zerstört. Von kaltem Wasser wird es wenig aufgelöst; kochendes nimmt $\frac{1}{600}$ seines Gewichts davon auf, und beim Erkalten setzen sich $\frac{6}{10}$ wieder daraus ab. Kalter Alkohol löst wenig davon auf, kochender bedeutend mehr, und beim Erkalten setzt sich nur ein Theil wieder ab. In Aether, in fetten und flüchtigen Oelen ist es unlöslich. Es verändert nicht die Farbe der Lackmustinctur. Von den Alkalien wird es aufgelöst, nicht aber von den Säuren; die concentrirten färben es roth; Wasser zerstört wieder die rothe Farbe, und die Masse wird gelb. Concentrirte Essigsäure löst etwas davon ohne Farbe auf und läfst es beim Verdunsten krystallisirt zurück. Von basisch essigsaurem Bleioxyd wird es nicht gefällt, aber die Eisenoxydsalze färbt es eigenthümlich rothbraun.

Bitterer Stoff im Wermuth.

Caventou *) hat den bitteren Bestandtheil des Wermuths zu isoliren gesucht. Man macht eine concentrirte Infusion mit Wasser, schlägt sie mit einer Auflösung von Bleizucker nieder, wodurch das färbende Extract entfernt wird, filtrirt und schlägt das Blei durch Schwefelwasserstoffgas nieder, worauf man die Flüssigkeit zum Extract abdampft. Dieses behandelt man mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, welche den bitteren Stoff auflösen und ihn nach dem Verdunsten als eine braune, nicht krystallinische Masse zurücklassen; im trocknen Zustand ist sie spröde und leicht zu pulvern; bei der trocknen Destilla-

*) Journ. de Ch. medic. IV. 556.

tion wird sie gänzlich zerstört, worin sie sich vom Gentianin, Plumbagin u. a. unterscheidet.

Brandes *) hat die Zusammensetzung von Tremella mesenterica untersucht, einer Art Pflanze, die nach Regen in Gestalt einer halbkugelförmigen, grünlichen Gelée aus der Erde hervorkommt. Nachdem er sie zerrührt, und die große Menge Wasser, die sie enthält, dadurch aus ihr entfernt hatte, daſs er sie so lange auf Flieſspapier legte, als dieses noch feucht wurde, zog er die Masse mit Spiritus und mit Aether aus; dabei blieb eine eigene Materie zurück, die sowohl in diesen Flüssigkeiten, als auch in verdünnten Säuren und in kaustischen Alkalien unlöslich war. Er nannte sie Tremellin, und dieses verhält sich zur Tremella, wie das Fungin zu den Schwämmen. Diese Substanz hat folgende Eigenschaften: nach dem völligen Austrocknen bildet sie eine durchscheinende, membranöse Masse, die in Wasser allmälig zu einer zitternden Gallert vom Vielfachen des Volums der trocknen Masse aufquillt, dabei ungefähr ihr 47faches Gewicht Wasser bindet, und spröde und leicht pulverisirbar wird. Digerirt man sie mit einer Auflösung von Gerbstoff, so färbt sie sich, verringert ihr Volumen und wird nachher, nach völligem Auswaschen, von Eisenoxydsalzen geschwärzt. Bei der Destillation gibt sie ein dickes, butterartiges Oel, Wasser, Essigsäure und Ammoniak, und nach dem völligen Verbrennen hinterläſst sie eine, aus phosphorsaurem Kalk bestehende Asche. Brandes vergleicht diese Substanz mit dem stärkeartigen Skelett des isländischen Moses; aber aus den obigen Angaben geht

Tremellin.

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. 1827. II. 436.

hervor, dafs sie in ihrem Verhalten am meisten noch mit dem Fungin übereinstimmt, wie man es auch wohl nach der Stelle, welche diese Pflanze in dem natürlichen System einnimmt, erwarten konnte.

*Pflanzenfarben.* Alizarin.

Zenneck hat eine Untersuchung über die Gewinnungsarten und die Eigenschaften des Alizarins angestellt *). Er fand, dafs man in gutem Krapp nicht mehr als 1½ bis 2 Procent seines Gewichts Alizarin annehmen könne. Die von ihm angegebenen Bereitungsarten sind folgende: 1) Aus sehr fein gepulvertem Krapp kann man durch Erhitzen auf einem, mit einem flachen Glase bedeckten Uhrglase etwas Alizarin in Krystallen sublimirt bekommen. 2) Man versetzt Krapppulver mit Wasser und Hefe in Gährung, prefst darauf das Ungelöste aus, trocknet und zieht es so lange mit Alkohol aus, als dieser sich noch färbt. Der Alkohol wird bis zu ⅓ seines Volums abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. 3) Man behandekt trocknes Krapppulver mit Aether. Entweder man nimmt das Pulver, so wie es im Handel vorkommt, oder man extrahirt es zuvor mit verdünnter Schwefelsäure, die man nachher wohl auswascht, und den Krapp darauf trocknet. 8 Loth Aether sollen zu 20 (?) Loth Krapp hinreichen. Die Auflösung in Aether wird im Wasserbad abdestillirt, der concentrirte Rückstand ausgegossen und in einer Schale eingetrocknet. Das auf beide Arten erhaltene Alizarin wird nun sublimirt, indem man es auf ein flaches Gefäfs, z. B. den Deckel eines Platintiegels, oder auf ein Uhrglas legt, auf

*) Poggendorff's Annalen XIII. 261.

welches man einen anderen Deckel mit einem Loch in der Mitte, oder auch einen sehr flachen Glastrichter, stellt. Zenneck gibt von dem Alizarin folgende Beschreibung: So wie man es mit Alkohol und Schwefelsäure erhält, ist es ein braunes, mit Aether dagegen ein rothbraunes Pulver. Das sublimirte bildet kleine, rothgelbe, vierseitige Nadeln, und weiter oben ein rothgelbes Pulver. Die Sublimation geht etwas über der Temperatur vor sich, wobei Rüböl kocht. Es riecht dabei aromatisch, nicht unangenehm. Es schmeckt bitter und zugleich schwach säuerlich, und seine spirituöse Auflösung soll Lackmus, Rothkohl und Veilchensaft röthen, woraus Zenneck schliefst, dafs es eigentlich eine Säure sei, die er Krappsäure nennt. In Wasser ist es fast ganz unlöslich; ein Pfund Wasser löst kaum einen Gran davon auf. Das Unaufgelöste nimmt durch Kochen dasselbe Ansehen, wie vor der Sublimation, an, weshalb Zenneck glaubt, es gehe dabei in hydratischen Zustand über. Enthält das Wasser Zucker, so löst sich das Alizarin, besonders im Kochen, weit leichter auf. Einem Zuckergehalt in der Krapp-Infusion schreibt Zenneck die Möglichkeit der von Robiquet und Colin angegebenen Bereitungsweise zu (Jahresb. 1828, pag. 265.), 1 Theil Alizarin löst sich bei + 12° in 210 Th. Alkohol und in 160 Th. Aether von 0,73 spec. Gewicht auf. Diese Auflösungen sind rothgelb. Mit derselben Farbe löst es sich in Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, Petroleum und fetten Oelen auf. Chlor und Jod wirken wenig darauf. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen dasselbe auf, lassen es aber bei Zusatz von Wasser wieder fallen. Mit Alkalien und Salzbasen da-

in dem Namen richtig ausgedrückt ist; und wenn er ferner aus diesen Versuchen schliefst, dafs die gelben, rothen und blauen Farben der Blumen und gefärbten Blumenstengel derselbe Farbstoff seien, weil sie von Alkali grün, von Säuren roth werden, so möchte er wohl seine Schlüsse weiter erstreckt haben, als seine Versuche berechtigen. Indessen hat er sich vorgesetzt, dieselben auch nach dieser Seite hin weiter fortzusetzen.

Tabasheer. Die im Bambusrohre abgesetzten, unter dem Namen Tabasheer bekannten Concretionen, sind von Brewster untersucht worden *). Die aus Amerika von v. Humboldt mitgebrachten Proben dieser Substanz enthielten, nach Fourcroy und Vauquelin, aufser Kieselerde, auch Kalk und Kali. Turner hat mit den ihm von Brewster gegebenen Proben von ostindischem Tabasheer Smithson's Angabe bestätigt, und darin nur Kieselerde, mit einer fast unmerklichen Spur von Kalk gefunden. Nach dem Glühen löst er sich beim Kochen gänzlich in kaustischem Kali auf.

*Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe.* Kohlenstickstoffsäure. Im vorhergehenden Jahresberichte, pag. 280., habe ich Liebig's Versuche über die Zusammensetzung der Kohlenstickstoffsäure angegeben. Mitscherlich **) hat seitdem ihre Krystallform bestimmt, die ein Octaëder mit rhombischer Basis zur Grundform hat; Liebig ***) hat ferner gezeigt, dafs kohlenstickstoffsaures Bleioxyd durch den Schlag detonirt, und statt des Knallquecksilbers zur Entzündung von Pulver durch Percussion ohne Gefahr anwendbar sei; und endlich ist diese Säure

*) Edinburgh Journal of Science IX.

**) Poggendorff's Annalen XIII. 375.

***) A. a. O. pag. 434.

auch der Gegenstand einer Untersuchung von Wöhler*) gewesen, durch welche er auszumitteln beabsichtigte, ob ihre detonirende Eigenschaft von Salpetersäure herrühre, indem es denkbar wäre, dafs sie eine Verbindung einer organischen Substanz mit Salpetersäure sei, ähnlich der Acide nitrosaccharique und nitroleucique. Um hierüber Auskunft zu bekommen, destillirte er Kohlenstickstoffsäure mit Schwefelsäure und Braunstein. Schon bei gelinder Wärme ging, unter heftiger Einwirkung dieser Substanzen, Salpetersäure und salpetrichte Säure über. Da sich hierbei aber der Einwurf machen liefs, dafs sich der Stickstoff in der Kohlenstickstoffsäure auf Kosten des Sauerstoffs im Braunstein oxydirt habe, so schlug er noch einen anderen Weg ein, und kochte Kohlenstickstoffsäure mit einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali, welches sich mit der Salpetersäure verbinden sollte, während sich die mit derselben verbundene organische Substanz zersetzen würde. Aus dieser Auflösung setzte sich, als sie mit Alkohol vermischt wurde, eine Salzmasse ab, aus der beim Auflösen und Abdampfen deutliche Salpeterkrystalle erhalten wurden. Eben so wurde durch ähnliche Behandlung der Säure mit Baryterdehydrat ein salpetersaures Salz erhalten.

Diese Versuche beweisen, so nahe wie es nur möglich ist, dafs die Kohlenstickstoffsäure Salpetersäure oder salpetrichte Säure enthält, da die Resultate genau so sind, wie sie ausfallen mufsten, wenn die Säure eine von jenen enthielte. Sie ist so zusammengesetzt, dafs man sie als eine Verbindung von Salpetersäure mit Kohle betrachten

*) A. a. O. pag. 488.

könnte; wahrscheinlich ist nicht aller darin befindlicher Stickstoff als Salpetersäure oder salpetrichte Säure darin vorhanden, sondern vielmehr wird sie eine aus Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Substanz, in Verbindung mit Salpetersäure oder salpetrichter Säure, enthalten.

Wenn man diese Frage in einen Meinungsstreit übergehen läfst, so läfst sich allerdings immer einwenden, das Kali habe den Stickstoff determinirt, sich zu Salpetersäure zu oxydiren. Damit kommt man indessen immer nur so weit, dafs kein Umstand beweist, dafs Salpetersäure *nicht* fertig darin gebildet sei, dafs sich über die Ordnung, in der die Elemente in einem zusammengesetzten Körper mit einander verbunden sind, nichts sagen läfst, dafs man sich also hier, wie bei der Analyse von Salzen, begnügen mufs, das für Bestandtheile anzunehmen, was sich daraus abscheiden läfst. Wie man also auch die Sache wenden mag, so bleibt doch immer die gröfste Wahrscheinlichkeit auf der Seite, welche die detonirende Eigenschaft hierbei auf dieselbe Weise, wie die Detonation anderer, mit brennbaren Stoffen gemengter salpetersaurer Verbindungen erklärt. Von diesem Gesichtspunkt aus ist der Name Kohlenstickstoffsäure zu verändern, und dafür ein anderer, den entsprechenden Schwefelsäuren analoger zu wählen, wie z. B. Acidum nitroxanthicum oder ein ähnlicher.

Neue Art von Kohlenstickstoffsäure.

Bei diesen Versuchen entdeckte Wöhler eine andere analoge Säure, die aus Salpetersäure und einem braunen organischen Stoff zu bestehen scheint, und die ebenfalls detonirende Verbindungen bildet. Sie ist braun, gibt blutroth gefärbte Salze und könnte daher Acidum nitrohaematicum genannt werden.

Um sie darzustellen, vermischt man Kohlenstickstoffsäure mit Eisenvitriol, überschüssigem Kalk- oder Baryterdehydrat und Wasser, erwärmt das Gemenge gelinde, und filtrirt es nach einiger Zeit durch, wodurch man eine intensiv rothe Flüssigkeit erhält, aus der man die überschüssige Erde durch Kohlensäure niederschlägt. Nach dem Abdampfen bleibt eine dunkelbraune, nicht krystallisirte Masse zurück, die beim Barytsalz eine Art von grünlichem Metallglanz hat. Beim Erhitzen verbrennt sie wie Pulver und riecht dabei nach Blausäure. In Wasser ist sie mit blutrother Farbe wieder löslich. Vermischt man die Auflösung des Barytsalzes mit essigsaurem Bleioxyd, und zersetzt die niedergefallene, dunkelbraune Bleiverbindung, nach dem Auswaschen, mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man die neue Säure isolirt. Sie ist theils mit gelber Farbe aufgelöst, theils ist sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit mit dem Schwefelblei gemengt, und muſs aus demselben mit kochendem Wasser ausgezogen werden. Aus der Auflösung setzt sie sich in braunen krystallinischen Körnern ab. Sie ist fast geschmacklos, beim Erhitzen verpufft sie, aber ohne Feuer, entwickelt dabei Cyanammonium und hinterläſst viel Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Mit den Alkalien bildet sie schön rothe Verbindungen. Das Ammoniaksalz zeigt nach dem Abdampfen Spuren von Krystallisation; beim Erhitzen verpufft es mit Feuer. Diese neue Säure ist ein Reagens für Ammoniak; hält man ein mit ihrer wäſsrigen Auflösung befeuchtetes Papier über eine Ammoniak ausdunstende Flüssigkeit, so wird es roth. Die mit den Alkalien gebildeten Salze haben einen bitteren Geschmack. Stärkere Säuren schlagen aus der concentrirten Auflösung die

Säure nieder, wobei die dunkelrothe Farbe in gelb übergeht. — Die braune Säure wird von Salpetersäure nicht wieder in Kohlenstickstoffsäure umgewandelt.

Indigsäure. Buff*) hat seine Versuche über die Indigsäure fortgesetzt (Jahresb. 1829, pag. 281.). Er suchte noch ferner zu beweisen, dafs diese Säure keinen Wasserstoff enthalte, und nach seiner letzten Analyse besteht sie aus Stickstoff 7,588, Kohlenstoff 49,575, und Sauerstoff 42,837, was 3 At. Stickstoff, 22½ At. Kohlenstoff und 15 At. Sauerstoff ausmacht. Näher beschrieben hat er die von der Indigsäure gebildeten Salze mit Baryt, Kali, Ammoniak, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd und Bleioxyd. Das letztere gab nicht weniger als 5 verschiedene Salze, in denen der Sauerstoff der Säure 15, 12, 10, 6 und 5 mal so viel wie die der Base betrug. Diese Zahlen scheinen nicht dafür zu sprechen, dafs die Indigsäure eine selbstständige Säure sei, im Gegentheil sind sie kaum anders möglich, als dafs diese Säure Salpetersäure enthalte. Uebrigens möchte wohl der analytische Theil von Buff's Arbeit nicht der beste derselben zu nennen sein.

In einer späteren Abhandlung **) über diesen Gegenstand suchte Buff zu zeigen, dafs mehrere der durch Oxydation bewirkten Veränderungen des Indigo's vielleicht in nichts Anderem, als der Bildung neuer Oxydationsstufen von demselben Radical beständen. Nähme man an, sagt er, der Indigo enthielte keinen Wasserstoff, wie es nicht unwahrscheinlich ist, so bestände der reducirte In-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik 1828. III. 170.

**) Annales de Chimie et de Physique XXXIX. 296.

digo aus 2 At. Stickstoff und 15 At. Kohlenstoff ohne Sauerstoff; zu diesem Radical kämen im Indigblau 2 At. Sauerstoff, in der Indigsäure 10, und die Kohlenstickstoffsäure wäre dann eine veränderte Indigsäure, die durch Einwirkung der Salpetersäure 5 Atome Stickstoff verloren und 2 At. Stickstoff aubekommen hätte $= N^4 C^{10} O^{10}$. Diese Annahmen kommen wohl mit den procentischen Resultaten von Buff's oben angeführter Analyse der Indigsäure, und mit Liebig's Analyse der Kohlenstickstoffsäure, allein nicht mit der von letzterem für dieselbe gefundene Sättigungscapacität überein. — Uebrigens ist es nicht bewiesen, daſs der Wasserstoff unter den Bestandtheilen des Indigo's fehlt, und Versuche über die Oxydation des reducirten Indigo's, zeigen nur eine Zunahme von 4,62 auf 100 Th. Indigo, was ungefähr $\frac{1}{3}$ von dem gefundenen Sauerstoffgehalt im Indigoblau ist.

Tünnermann*) erhielt auf folgende Art aus Stärke eine Säure: Gleiche Theile Stärke und gepulverter Braunstein werden in einer tubulirten Retorte mit so viel (1 Theil) Wasser vermischt, als zur richtigen Befeuchtung nöthig ist. Die Masse wird fast bis zu + 100° erhitzt, dann 3 Th. Salzsäure zugemischt, und hierauf fast bis zur Trockne destillirt. Das Destillat hat einen Geruch nach bitteren Mandeln, ohne Blausäure zu enthalten; es enthält Salzsäure und die neue Säure. Man sättigt dasselbe mit kohlensaurem Kalk und dampft ab. Die Verbindung der neuen Säure mit Kalkerde krystallisirt; man scheidet sie ab und krystallisirt sie um, und destillirt 100 Th. dieses Salzes mit 73 Th. Schwefelsäure, die mit ihrem doppel- Neue Säure von Stärke.

*) The quaterly Journ. of Science N. S. IV. 144.

ten Gewicht Wasser verdünnt ist. Man erhält dann eine wässerige, flüchtige Säure von saurem Geschmack, und einem der Blausäure ähnlichen, starken Geruch. Mit den Basen bildet sie eigene Salze, von denen die meisten zerfliefslich und die alle leichtlöslich sind. In trocknem Zustand erhitzt, werden sie unter Abscheidung von Kohle in kohlensaure zersetzt. Mit Gold- oder Silbersalzen digerirt, reduciren sie das Gold oder Silber. Die Salze von Kalk- und Baryterde krystallisiren. Die mit alkalischer Basis zerfliefsen. Diese Säure besteht nach Tünnermann aus $2\frac{1}{2}$ Atom Kohlenstoff und 3 Atomen Sauerstoff, oder 38,74 Kohlenstoff und 61,26 Sauerstoff, und sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem der Säure ist. — Diese Angabe verdient wegen ihrer grofsen Merkwürdigkeit eine nähere Prüfung, zumal da diese Säure mit der Ameisensäure grofse Aehnlichkeit hat, die sich auf eine analoge Art erzeugen läfst. Ich erinnere, dafs uns derselbe Chemiker im vorigen Jahre schon mit einer anderen Säure aus Stärke bekannt gemacht hat (Jahresb. 1829, pag. 279.)

Pyrrhin. Vogel *) hat gezeigt, dafs die von einigen Chemikern im Regenwasser angenommene organische Substanz (die man Pyrrhin nannte, und welche die Eigenschaft hat, dafs ihre Auflösung in Wasser das salpetersaure Silber nicht fällt, sich aber dadurch im Tageslichte weinroth färbt), kein eigenthümlicher Stoff ist, sondern dafs diese Eigenschaft den meisten in Wasser löslichen Stoffen organischen Ursprungs zukomme, dafs sich also keine besondere Substanz annehmen läfst, die

*) Kastner's Archiv. XV. 97.

eine solche Eigenschaft hat, und die das Regenwasser von jeder Art in der Luft aufgetriebenem Staub organischen Ursprungs erlange.

Im Allgemeinen ist es schwer, den Moder in reinem Zustand zu erhalten. Im vorhergehenden Jahresb., pag. 299., habe ich zwar hierzu eine Methode angeführt, die jedoch nicht recht diesem Zweck entspricht. Eine andere ist von Dumenil *) angegeben worden, die besser gewählt zu sein scheint. Man fällt eine Auflösung von Moderkali mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wäscht den Niederschlag aus und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas, wobei sich die Flüssigkeit schon durch die ersten Antheile von eingeleitetem Gas dunkelbraun färbt. Moder.

Im vorigen Jahresberichte führte ich die Untersuchung von Dumas und Boullay über die Aetherarten und das Weinöl an. Hinsichtlich der Punkte darin, die mit den von Hennel angegebenen Thatsachen (Jahresb. 1828, pag. 276.) im Widerspruch stehen, hat letzterer Folgendes angeführt **): Aether bildet sich nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol, sondern durch Einwirkung von Alkohol auf Weinschwefelsäure, die eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit ölbildendem Gas ist. Beim Kochen des Gemisches verbindet sich der Alkohol mit dem ölbildenden Gase zu Aether, und die Weinschwefelsäure wird wieder zu Schwefelsäure. Den Beweis für diese Behauptung nimmt Hennel aus folgenden Thatsachen: Ein Gemische aus gleichen Theilen Alkohol von 0,82 spec. Gew. und concentrir- Aether. Versuche von Hennel.

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. II. 126.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 273.

ter Schwefelsäure producirt so viel Weinschwefelsäure, dafs bei der Fällung des Gemisches mit Bleizucker nicht mehr schwefelsaures Bleioxyd erhalten wird, als $\frac{2}{5}$ der angewandten Säure entspricht; $\frac{3}{5}$ sind also in Weinschwefelsäure umgewandelt. Nähme man an, diese seien ohne allen Einflufs auf die Aetherbildung, so blieben nur $\frac{2}{5}$ Schwefelsäure, die mit $\frac{3}{5}$ des Alkohols Aether bilden würden ($\frac{1}{5}$ ist nämlich zur Bildung der Weinschwefelsäure verbraucht). Hennel unterwarf mehrere Portionen eines Gemisches aus gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure der Destillation, auf die Art, dafs er von der einen $\frac{1}{10}$, von einer anderen $\frac{2}{10}$ abdestillirte, und untersuchte dann durch Fällung mit Bleizucker den Gehalt an Schwefelsäure, wo es sich dann zeigte, dafs je mehr Aether man abdestillirt hatte, um so mehr Schwefelsäure sich im Rückstand fand, so dafs, als $\frac{2}{10}$ der Flüssigkeit abdestillirt waren, der Rückstand mehr als die Hälfte der zugesetzten Schwefelsäure als solche enthielt. Es vermindert sich also bei der Destillation die Menge der Weinschwefelsäure, während die der Schwefelsäure zunimmt. Dies wurde noch auffallender, als in einem zu $\frac{2}{10}$ abdestillirtem Gemische $\frac{2}{10}$ Wasser an die Stelle gesetzt wurden, und destillirt, und dies mehrere Male wiederholt wurde. Das Destillat war dann Alkohol, und zuletzt enthielt der Rückstand in der Retorte keine Weinschwefelsäure mehr, sondern nur Schwefelsäure.

Aus weinschwefelsaurem Kali konnte zwar durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure kein Aether hervorgebracht werden; wurde aber das Salz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so erhielt man Alkohol und in der Retorte blieb sau-

res schwefelsaures Kali ohne Weinschwefelsäure. Diese Versuche scheinen zu zeigen, daſs die Weinschwefelsäure eine Verbindung von Schwefelsäure mit ölbildendem Gas sei, die sich durch Kochen mit Wasser zersetzen läſst, und wobei sich Wasser mit dem Kohlenwasserstoff zu Alkohol verbindet und die Schwefelsäure frei wird. Hierdurch wäre es also ausgemacht, daſs die Weinschwefelsäure $\dot{S}H + (\dot{S} + 4CH^2)$ und nicht $\dot{S} + 4CH^2$ ist.

Hennel gibt an, daſs ein Gemische von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser, versetzt mit seinem doppelten Gewichte Alkohol von 0,82 keine Weinschwefelsäure gab, daſs sich aber diese in der Retorte fand, wenn der zugesetzte Alkohol fast ganz abdestillirt wurde. Gleiche Theile Alkohol und Schwefelsäure wurden mit einander vermischt und mehrere Tage lang stehen gelassen, darauf mit dem doppelten Gewichte vom Gemische Wasser verdünnt und destillirt. In dem Destillat bekam man Alkohol, und in dem Rückstand keine Weinschwefelsäure.

Uebrigens ist Hennel mit Dumas und Boullay über die Natur des Weinöls nicht einig, welches er als eine Verbindung von Schwefelsäure mit doppelt so viel Kohlenwasserstoff als in der Weinschwefelsäure betrachtet. Von einer anderen Seite gibt Duflos*) an, daſs er bei Wiederholung der Analyse von Dumas und Boullay dieselbe ganz richtig gefunden habe, daſs nämlich das Weinöl keine Schwefelsäure enthalte, und aus 2 At. Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff bestehe.

Versuche von Serullas.

Die hierbei dargelegten Ideen von Hennel sind durch eine spätere verdienstvolle Arbeit von

*) Kastner's Archiv XIV. 296.

Serullas bestätigt worden *). Der Punkt, welcher bei diesen Gegenständen die meiste Veranlassung zu Verwirrungen gab, waren die verschiedenen Begriffe, die man sich vom Weinöl machte. Serullas hat dies nun in's Reine gebracht und die Sache dadurch aufgeklärt. Bei der von ihm hierüber publicirten Arbeit scheinen ihm die oben mitgetheilten Angaben von Hennel noch nicht bekannt gewesen zu sein.

Serullas hat gezeigt, dafs das sogenannte Weinöl von zweierlei Art sei; das eine ist eine Verbindung von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff, die schon von Hennel beschrieben und analysirt worden ist (Jahresb. 1828, pag. 276.), und das andere der von aller Schwefelsäure befreite, ölartige Körper, den Dumas und Boullay untersucht haben (Jahresb. 1829, pag. 286.), und der schon lange unter dem Namen süfses Weinöl bekannt gewesen ist. — Das erstere nennt Serullas Sulfate d'hydrogène neutre (indem er nämlich, mit einiger Modification, die zuerst von Chevreul vorgeschlagene und hernach von Dumas u. Boullay weiter ausgeführte Idee anzunehmen scheint, dafs man das ölbildende Gas als eine Salzbasis, und die Aetherarten als Salze dieser Basis betrachten könne). Man erhält sie auf zweierlei Art: a) Man vermischt $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Alkohol und destillirt. Zuerst bekommt man eine kleine Menge Aether, darauf einen gelblichen, ölartigen Körper, und das Destillat besteht aus einer ungefärbten und einer gelblichen Schicht, die, je nach verschiedener Einmischung von Aether, verschiedenes specifisches Gewicht haben, so dafs die

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIX. 152.

letztere zuweilen obenauf schwimmt, zuweilen in der farblosen untersinkt; die letztere wird abgegossen, und die gelbe Flüssigkeit einige mal mit wenigem und kaltem Wasser abgewaschen, um eine mögliche Verunreinigung von Schwefelsäure wegzunehmen. Darauf setzt man sie in das Vacuum der Luftpumpe über Schwefelsäure, verdünnt aber die Luft nur langsam, um Kochen und Spritzen zu vermeiden. Dadurch werden entfernt Aether, schweflichte Säure und Wasser, und dabei wird die Flüssigkeit zuerst grünlich, dann blaugrün und zuletzt smaragdgrün *). — Sie ist nun rein und läfst sich in einer verkorkten Flasche, ohne andere Veränderung, als dafs sie farblos wird, aufbewahren, welches letztere Serullas vom Zutritt der Luft ableitet, da, wenn diese durch Erwärmung ausgetrieben wird, sie wieder grün wird. — b) Man trocknet im Vacuum über Schwefelsäure weinschwefelsauren Kalk aus, so dafs er alles Krystallwasser verliert, und destillirt ihn dann. Aufser Wasser, Schweflichtsäuregas und Spuren von Alkohol und Aether, bekommt man hierbei einen ölartigen Körper, welcher dieselbe Verbindung ist, und nach dem Auswaschen und Behandeln im luftleeren Raum dieselben Verhältnisse zeigt. — Diese Verbindung hat nun folgende Eigenschaften: Consistenz von Oel, farblos oder grün, je nachdem sie Luft enthält oder nicht, Geruch durchdringend aromatisch, Geschmack kühlend, piquant, etwas ähnlich dem von Pfeffermünzöl, spec. Gew. 1,133, in

*) Bei der Bereitung des schweren Salzäthers aus Alkohol, Schwefelsäure und Braunstein, habe ich einige mal beobachtet, dafs die ersten übergehenden Tropfen tief smaragdgrün gefärbt waren, welche Farbe aber durch das später kommende wieder ganz verschwand. W.

Wasser wenig löslich, löslicher in Alkohol und Aether, aus denen sie durch Verdunsten derselben wieder erhalten wird, jedoch auch durch Ausfällung mit Wasser. Von Wasser wird sie zersetzt. Eine geringe Menge wirkt nicht sehr darauf; von vielem aber, besonders wenn es gelinde erwärmt ist, wird sie auf die Weise zersetzt, dafs sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Weinöl abscheidet, während das Wasser Weinschwefelsäure auflöst. Nach der Analyse von Serullas besteht sie aus 2 At. Schwefelsäure, verbunden mit 8 Atom. Kohlenwasserstoff (ölbildendem Gas $= CH$) und 1 At. Wasser $= 2S + 8CH + H$. Enthielte sie noch ein Atom Wasser, so könnte ihre Zusammensetzung durch ein Atom wasserfreier Schwefelsäure und ein Atom Aether repräsentirt werden, d. h. sie wäre dann der Aether der Schwefelsäure. Hennel fand bei ihrer Analyse kein Wasser; allein die Versuche von Serullas lassen keinen Zweifel, dafs sie Wasser enthält, und wenn sie so zusammengesetzt ist, wie er gefunden hat, so macht sie eine Ausnahme von den Aetherarten der übrigen Säuren aus. Die durch ihre Zersetzung gebildete Weinschwefelsäure besteht nach Serullas aus Schwefelsäure und Aether, oder 2 At. Säure, 4 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser, welches letztere aus neutralen weinschwefelsauren Salzen nicht ohne Zersetzung abscheidbar ist, so dafs diese Salze als Verbindungen von 1 Atom neutralem schwefelsauren Salz und 1 At. eines in isolirter Gestalt noch unbekannten Körpers, nämlich des Schwefelsäureäthers, betrachtet werden können. Daher nennt er die Weinschwefelsäure Sulfate acide d'ether.

Das Weinöl, welches durch Wasser und Salz-

basen aus der vorhergehenden Verbindung ausgeschieden wird, hat nach Serullas folgende Eigenschaften: Eine gelbliche Farbe, wie Baumöl, einen eigenen aromatischen Geruch, zumal beim Erwärmen und Reiben zwischen den Fingern; 0,921 spec. Gewicht (ohne Angabe der Temperatur); kocht und destillirt bei + 280° über, wird bei — 25° zähe und wie Terpenthin, und bei — 35° fest. Im wasserfreien Zustande leitet es nicht die Electricität, im wasserhaltigen aber leitet es. So wie es anfangs aus der vorhergehenden Verbindung durch Behandlung mit lauem Wasser abgeschieden wird, ist es unklar und setzt in der Ruhe eine krystallisirte Substanz ab, die ebenfalls von Hennel zuerst beobachtet wurde. Diese Krystalle setzen sich bei ungefähr 0° vollständig ab, und können durch Pressen zwischen Fliefspapier vom Oele völlig befreit werden. Durch Sublimation läfst sich dieser Körper reinigen; er bildet dann nadelförmige, glänzende Krystalle, die spröde und geschmacklos sind, zwischen den Zähnen knarren, in der Wärme eigenthümlich aromatisch und wie Weinöl riechen, 0,980 spec. Gewicht haben, bei + 100° schmelzen, und bei + 260° in's Kochen kommen und sublimiren. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, allein leichtlöslich in Alkohol und Aether, woraus er beim Verdunsten wieder krystallisirt. Er besteht, wie das Weinöl, aus Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar sind diese beiden in diesen zwei Körpern absolut in demselben procentischen Verhältnisse enthalten, nämlich 0,8571 Kohlenstoff, und 0,1429 Wasserstoff. Dies ist die Zusammensetzung des ölbildenden Gases, und dies stimmt auch mit Hennel's älteren analytischen Versuchen überein. Ihre verschiedenen

äufseren Eigenschaften erklärt Serullas dadurch, dafs das zusammengesetzte Atom die doppelte, dreifache und vierfache Anzahl von einfachen Atomen enthalte, so wie schon frühere ähnliche Untersuchungen von Faraday vermuthen lassen (Jahresb. 1827, pag. 102.). Um sie von einander zu unterscheiden, schlägt er eine eigene Nomenclatur für sie vor, nämlich Hydrogene carboné biatomique, triatomique, quadriatomique etc. Man sieht hieraus, dafs die Untersuchung dieser Körper zur Erforschung einer äufserst wichtigen Frage in der chemischen Proportionslehre leitet. — Im letzten Jahresb., pag. 286., führte ich an, dafs Dumas und Boullay das Weinöl aus 0,89 Kohlenstoff und 0,11 Wasserstoff, $= C^2 H^3$, zusammengesetzt gefunden hätten, dafs es unter Entwickelung von Wasser und schweflichter Säure und Weinschwefelsäure gebildet werde, woraus auch diese Zusammensetzung folgt. Serullas fand, dafs, wenn schweflichte Säure gebildet wird, sich auch zugleich Kohle absetzt. Gewifs sehen die Chemiker um so mehr mit gespanntem Interesse der Erklärung von Dumas und Boullay hierüber entgegen, da das von ihnen angegebene Resultat nicht durch Berechnung, sondern durch drei besondere, genau detaillirte, und mit der angeführten Formel übereinstimmende Versuche erhalten worden ist.

Aus seinen Versuchen hat Serullas folgende Resultate mitgetheilt:

1) Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol entsteht nicht, wie man bis jetzt glaubte, Unterschwefelsäure, in Verbindung mit einem vegetabilischen Stoff (Weinschwefelsäure).

2) Es entsteht hierbei eine Verbindung von Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff und Wasser, in

in der zur Bildung des Aethers erforderlichen Proportion, welche Verbindung durch Kochen so zersetzt wird, daſs der Aether weggeht.

3) Die saure Verbindung von Aether und Schwefelsäure verliert, bei der im Verlaufe der Operation eintretenden Reaction, einen Theil ihrer Säure und wird neutral, wobei ein Theil mit dem Aether überdestillirt, ein anderer Theil aber zersetzt wird, und die Entstehung aller der sich zugleich entwickelnden Producte veranlaſst.

4) Die neutrale Verbindung gehört zu den am besten characterisirten; sie läſst sich über Schwefelsäure im luftleeren Raum austrocknen und wird dann grün. Bei gewöhnlicher Temperatur lange im Wasser gelassen, zersetzt sie sich in Weinschwefelsäure, in flüssigen Kohlenwasserstoff (süſses Weinöl), und in einen festen Kohlenwasserstoff.

5) Beim Kochen von Weinschwefelsäure mit Wasser bekommt man Alkohol und Schwefelsäure.

6) Weinschwefelsaure Salze geben beim Kochen mit Wasser Alkohol, und hinterlassen saure schwefelsaure Salze. In trockner Form erhitzt, geben sie schweflichte Säure, Kohlenwasserstoff, die neutrale Verbindung von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff, eine Portion Alkohol, und hinterlassen ein schwefelsaures Salz mit Ueberschuſs an Säure.

7) Das Weinöl und die daraus sich absetzende krystallisirende Substanz bestehen, wie Hennel angegeben hat (Jahresb. 1828, pag. 278.), aus Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniſs, wie im ölbildenden Gase.

8) Der Schwefelsäureäther enthält zu Anfang seiner Destillation Weinschwefelsäure und nachher die neutrale Verbindung von Schwefelsäure

und Kohlenwasserstoff, die man leicht durch Verdunstung des Aethers abgeschieden erhalten kann.

9) Eine Methode, die neutrale, letztgenannte Verbindung, folglich auch Weinöl zu erhalten, besteht darin, trocknen weinschwefelsauren Kalk zu destilliren und die Producte aufzusammeln.

Essigäther. Duflos*) hat gezeigt, dafs man bei der Destillation von Alkohol und Schwefelsäure mit Braunstein oder Chromsäure, bei einer geringeren Menge des oxydirenden Körpers, Essigäther, mit einer gröfseren aber den sogenannten Sauerstoffäther erhalte, den Duflos schweren Essigäther nennen will, und der nach ihm aus Essigsäure und Weinöl besteht; bei einer noch gröfseren Menge endlich erhält man im Destillat blofs Essigsäure.

Dieselbe Beobachtung ist auch von Mitscherlich**) mitgetheilt worden, mit dem Zusatz, dafs der Chloräther, der durch Condensation von gleichen Volumen Kohlenwasserstoff und Chlor erhalten wird ($Cl + CH^2$), wenn man ihn mit einer dünnen Schicht Wasser bedeckt und in den Sonnenschein stellt, Salzsäuregas entwickelt und Essigäther bildet. Diese Zersetzung entsteht dadurch, dafs 8 Atome Chloräther, durch Zersetzung von Wasser, 8 Atome Chlorwasserstoffsäure hervorbringen. Die dabei frei werdenden 4 At. Sauerstoff verbinden sich mit den 8 Atomen Kohlenwasserstoff zu 1 At. Essigäther $= 4O + 8C + 16H$, oder zu einem Atom Essigsäure $= O^3 C^4 H^6$ und einem Atom Aether $= O C^4 H^{10}$.

Sogenannte Alkoholate. Graham***) hat chemische Verbindungen in

*) Kastner's Archiv. XIV. 308.

**) Poggendorff's Annalen XIV. 538.

***) Philos. Magazin and Annals etc. N. S. IV. 265. 331.

bestimmten Verhältnissen zwischen wasserfreien Salzen und Alkohol hervorgebracht, indem er gesättigte Auflösungen der wasserfreien Salze in Alkohol von 0,796 erkalten oder verdunsten liefs, ohne dafs Wasser hinzukommen konnte. Chlorcalcium schiefst in rectangulären Blättern an und enthält 0,59 Alkohol, was jedoch einer ungeraden Zahl, nämlich $3\frac{1}{2}$ Atom Alkohol, entspricht. Nach ihm besteht diese Verbindung aus 2 Atom. Salz und 7 Atom. Alkohol. 10 Theile Alkohol lösen 7 Theile Chlorcalcium bei $+80°$ auf. Salpetersaure Talkerde löst sich mit Hülfe von Wärme in ihrem doppelten Gewicht Alkohol auf und schiefst beim Erkalten in kleinen, perlmutterglänzenden Schuppen an. Sie enthalten 0,732 ihres Gewichts Alkohol oder 9 Atome. Salpetersaure Kalkerde, womit Alkohol im Kochen gesättigt wird, erstarrt in der Kälte zu einer festen Masse, die nicht krystallinisch ist. Sie enthält 0,415 Alkohol oder 5 At. Chlormangan schiefst in Tafeln mit unebenen Kanten an. Es enthält 0,479 Alkohol oder 3 Atome. Chlorzink ist in Alkohol so leichtlöslich, dafs 20 Th. von 7 Th. Alkohol zu einer zähen Flüssigkeit aufgelöst werden, aus der sich kleine Krystalle bilden, die 0,15 Alkohol enthalten, was blofs $\frac{1}{2}$ Atom von letzterem ausmacht. — Diese Angaben verdienen untersucht und erweitert zu werden, zumal da man nun findet, dafs der Kohlenwasserstoff mit so viel salzartigen Körpern Verbindungen eingeht, wie z. B. in der Weinschwefelsäure, im Chlorplatin u. s. w. Die hier angeführten scheinen gleichwohl von der Natur zu sein, dafs sie eher mit denen mit Krystallwasser, als mit den innigeren Verbindungen des Kohlenwasserstoffs zu vergleichen sind.

Analysen von Pflanzensubstanzen.

Die Wurzel von Ipecacuanha branca enthält nach der Analyse von Vauquelin [1]) 1 Procent Emetin, 2 Procent Stärke und ½ Procent einer unbestimmten, in Schuppen krystallisirenden Substanz.

Zenneck [2]) hat den Buchwaizen (Frucht von Polygonum Fagopyrum) analysirt und darin ähnliche Bestandtheile wie in den Getreidearten gefunden, z. B. Stärke 0,523, Pflanzenleim 0,105, Eiweifs 0,028, Zucker 0,03, Gummi 0,028 u. s. w. Geiger und Reimann [3]) haben den milchartigen Saft des Feigenbaums untersucht, der mit den milchartigen, kautschuckhaltigen Säften grofse Analogie hat, und ebenfalls ein, dem Kautschuck verwandtes, weiches, elastisches Harz hinterläfst. — Peschier [4]) hat die Blätter und Blüthen von Tanacetum vulgare untersucht; Lecocq [5]) die Wurzel von Typha latifolia und angustifolia, worin er 11 bis 12½ Procent Stärke fand; Feneulle [6]) die Wurzel von Asclepias vincetoxicum, in der Absicht, darin Emetin aufzusuchen, welches sich jedoch nicht darin fand, sondern statt dessen eine eigene, brechenerregende, nicht basische Substanz. Lassaigne [7]) hat untersucht, welche Säure im Rhus typhinum und glabrum enthalten sei, und hat darin Aepfelsäure in Menge gefunden. Henry d. j. und Boutron-Charlard [8]) haben die Rinde von Quillaya Saponaria untersucht. Desfosses [9]) fand bei einer Analyse der Wurzel von Polypodium vulgare gährungsfähigen Zucker, Mannazucker, Stärke, Pflanzeneiweifs, Vogelleim, fettes Oel u. a.,

1) Annales de Ch. et de Ph. XXXVIII. 155. 2) Kastner's Archiv XIII. 359. 3) A. a. O. XIV. 144. 4) Journ. de Ch. med. IV. 58. 5) A. a. O. pag. 177. 6) A. a. O. pag. 346. 7) A. a. O. pag. 569. 8) Journal de Pharm. XIV. 247. 9) A. a. O. pag. 276.

aber keinen Gerbstoff, der doch allerdings in bemerkenswerther Quantität darin enthalten ist. Lebreton [1]) hat die unreifen Pomeranzen analysirt. Soubeiran [2]) hat über die Manjoc-Wurzel (Jatropha Curcas) Versuche angestellt. Addams [3]) hat einen Saft analysirt, der aus dem Holze von Rosa rubiflora aussiekerte. Löwig [4]) hat die Eicheln analysirt; sie enthalten fettes Oel 4,3, Harz 5,2, Gummi 6,4, eisenschwärzenden Gerbstoff 9,0, bitteres Extract 5,2, Stärke 38,0, und Pflanzenskelett 31,9. Von Braconnot [5]) ist das Equisetum fluviatile, und von Diebold [6]) das E. hyemale analysirt worden. In dem Resultate der Analyse des letzteren vermifst man Talkerdesalze, Equisetsäure und Kieselerde. Pallas [7]) hat die Blätter und die Rinde des Olivenbaums (Olea europaea) untersucht und darin einen eigenen krystallinischen Stoff gefunden, den er für neu hält und Vauqueline nennt; ich habe noch keine Beschreibung davon gesehen. Ranque und Simonin [8]) haben eine Untersuchung über die in Aether löslichen Bestandtheile der Belladonna angestellt. Uredo maidis ist von Dulong d'Astafort [9]) analysirt worden, der darin eine dem Fungin ähnliche, unlösliche Substanz, und einen stickstoffhaltigen Extractivstoff, ähnlich dem in den Schwämmen befindlichen, fand.

---

1) A. a. O. pag. 377. 2) A. a. O. pag. 393. 3) The quaterly Journal of Science IV. 147. 4) Buchner's Repertorium XXVIII. 169. 5) Annales de Ch. et de Ph. XXXIX. 1. 6) Buchner's Repertorium XXVIII. 366. 7) Bulletin des Sciences medicales de Ferussac. Juli 1828. pag. 288. 8) Journal de Pharmacie XIV. 255. 9) A. a. O. pag. 556.

## Thierchemie.

Blut. Pallas *) hat eine vergleichende Untersuchung angestellt über den ungleichen Gehalt an, durch Kochen coagulabeler Substanz im Blut, wie es von Blutigeln oder Schröpfköpfen aus den Capillar-Enden der Arterien ausgesogen wird, und in Blut, so wie es von den Venen geführt wird. Dies bestimmte er so, daſs gleiche Portionen von Blut, zu gleicher Zeit von einer und derselben Person auf jene Weise und durch Aderlaſs am Arm erhalten, mit dem 4fachen Volum Wasser vermischt und gekocht wurden, und das nachher gesammelte und vollständig getrocknete Coagulum gewogen wurde. Die relativen Mengen im Blute von einer Person waren 14,6 p.C. im venösen, 17,2 in dem durch Schröpfen, und 17,8 in dem von Blutigeln ausgezogenen. Bei anderen Versuchen fielen die Unterschiede weniger groſs, aber immer noch so aus, daſs das venöse Blut dünner war. Dieser Umstand, wenn er sich anders bestätigt, scheint für die von vielen ausgezeichneten Physiologen bestrittene Venen-Absorption zu sprechen.

Michaëlis **) suchte den Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blut dadurch zu bestimmen, daſs er die beiden Blutarten von selbst gerinnen lieſs, den Blutkuchen herausnahm, ihn durch Behandlung mit Flieſspapier fast bis zur

*) Journal de Chimie medicale IV. 465.

**) Jahrb. der Chemie und Physik. 1828. III. 94.

Trockne von anhängendem Blutwasser befreite, den Farbstoff dann auszog und eintrocknete, dann den unlöslichen Faserstoff eben so behandelte, und endlich das klare Blutwasser zur Trockne abdampfte. Diese trocknen Massen wurden durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt, nachdem durch eine Gegenprobe bestimmt worden war, wie viel Wasser und Asche abgezogen werden mußte. Das Resultat dieser Versuche fiel folgendermaßen aus:

| | Serum. | | Faserstoff. | | Farbstoff. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Arteriell. | Venös. | Arteriell. | Venös. | Arteriell. | Venös. |
| Stickstoff . . . | 15,562 | 15,505 | 17,587 | 17,267 | 17,253 | 17,392 |
| Kohlenstoff . . | 53,009 | 52,652 | 51,374 | 50,440 | 51,382 | 53,231 |
| Wasserstoff . . | 6,993 | 7,359 | 7,254 | 8,228 | 8,354 | 7,711 |
| Sauerstoff . . . | 24,436 | 24,484 | 23,785 | 24,065 | 23,011 | 21,666 |

Die Analyse vom getrockneten Serum stimmt mit Gay-Lussac's u. Thénard's und Prout's Analyse vom Eiweiß sehr gut überein. Dagegen weicht die vom Faserstoff zwar nicht viel, aber doch für die meisten Bestandtheile um einige Procent ab. Das Resultat, was aus der Untersuchung von Michaëlis hervorzugehen scheint, ist, daß der hauptsächlichste chemische Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blut in der verschiedenen Zusammensetzung des Farbstoffs besteht, der auch offenbar bei dem Uebergang des arteriellen Blutes in venöses, unter Ausscheidung von Kohle, verändert wird. — Ob der bemerkte Unterschied in dem Kohlenstoffgehalt des Faserstoffs wirklich gegründet, oder ob er ein Beobachtungsfehler sei, verdient durch eine erneuerte Untersuchung entschieden zu werden.

Im vorigen Jahresber., pag. 307., habe ich Orfila's Angaben erwähnt, wie man bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen Blutflecken untersuchen und von anderen rothen und braunen Flekken unterscheiden soll. Gegen die Richtigkeit dieser Versuche hat Raspail den Einwurf gemacht, dafs mit Krapp gefärbtes Eiweifs rothe Flecken gäbe, welche sich gerade so wie Blutflecken verhielten. Orfila*) hat dagegen gezeigt, dafs dem nicht so sei; dafs solche rothe Flecken den gröfsten Theil vom Eiweifs auf dem Zeug zurücklassen, dafs sich solches Eiweifs nicht farblos waschen läfst, wie der Faserstoff, und dafs die Farbe in dem Aufgelösten ganz andere Verhältnisse zeigt, wie die Farbe von aufgelöstem Cruor. Für das Weitere und Speciellere, das für die von grofser Wichtigkeit ist, die solche gerichtlich-medicinische Untersuchungen zu machen haben, mufs ich auf die Abhandlung verweisen.

Caventou**) hat ein ungewöhnliches Venenblut aus dem Arme eines Kranken beschrieben. Es war milchweifs und enthielt nur unbedeutende Spuren vom gewöhnlichen rothen Farbstoff des Blutes, es hatte keinen Geruch und Geschmack, und ging unverändert durch das Filtrum. Beim Erhitzen coagulirte es gänzlich zu einer Masse, allein von Quecksilberchlorid wurde es nicht gefällt oder coagulirt, und nur unbedeutend von Alkohol und Säuren; und von kaustischem Alkali wurde es nicht klar. Von Galläpfelinfusion wurde es coagulirt. Diese Substanz hätte eine nähere Untersuchung verdient.

---

*) Journal de Chemie medicale IV. 105.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXIX. 288.

Im Jahresb. 1828, pag. 296., führte ich Versuche von Boudris und Caventou an, die zeigen, dafs Eiweifs durch Einwirkung von Salzsäure eine blaue Farbe annimmt. Auf Veranlassung der Angaben von Laugier, Lassaigne, Chevallier u. a., denen diese Erscheinung nicht glücken wollte *), haben mehrere Andere diesen Versuch wiederholt. Soubeiran, Caventou, Bonastre und Robiquet haben die Richtigkeit der Thatsache erwiesen. Nach Letzterem ist dazu eine grofse Menge Säure nöthig, und es geht dann auch bei 0°, glückt aber am besten bei + 20° bis 25°. Bonastre erhielt die Färbung von 1 Th. Eiweifs und 3 Theil. concentrirter Salzsäure, und fand, dafs sie auch eben so gut mit der Krystalllinse des Auges, wenn er 5 Th. Salzsäure darauf gofs, statt hatte. Die Färbung ging in demselben Grade vor sich, als sich das Eiweifs auflöste. Nach Caventou wird das Eiweifs aus einer blauen Auflösung durch Alkali farblos niedergeschlagen und von frischer Säure wieder mit blauer Farbe aufgelöst. Blaue Färbung des Eiweifses durch Salzsäure.

Von Payen **) sind vergleichende Untersuchungen über die festen Bestandtheile der Milch angestellt worden. Folgendes sind seine Resultate: Milch.

| | Frauenmilch. | | | Ziegenmilch. |
|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . | 85,80 | 86,00 | 85,60 | 85,50 |
| Butterfett . . | 5,18 | 5,16 | 5,20 | 4,08 |
| Käsestoff . . | 0,24 | 0,18 | 0,25 | 4,52 |
| Fester Rückstand nach Abdampf. der Molken . | 7,86 | 7,62 | 7,93 | 5,86 |
| | 99,08 | 98,96 | 98,98 | 98,96 |

*) Journ. de Ch. medic. IV. 147 u. 247. 249. 319.
**) A. a. O. pag. 118.

Der Unterschied im Käsegehalt ist besonders bemerkenswerth, obgleich man schon wufste, dafs die Frauenmilch weniger Käse und mehr Milchzucker als Kuhmilch enthält.

Künstlicher Harnstoff.

Eine der unerwartesten und dadurch interessantesten Entdeckungen im Gebiete der Thierchemie, ist unstreitig die künstliche Erzeugung von Harnstoff. Diese Entdeckung ist von Wöhler*) gemacht worden, welcher fand, dafs sich bei Behandlung von cyanichtsaurem Silberoxyd mit Salmiakauflösung, oder von cyanichtsaurem Bleioxyd mit Ammoniak, nicht cyanichtsaures Ammoniak, sondern eine krystallisirbare Substanz bildet, welche bis auf die kleinsten Umstände alle Eigenschaften von reinem Harnstoff besitzt, und die also *Harnstoff ist*. Nach einer von Prout angestellten Analyse des Harnstoffs, besteht derselbe aus 4 Atomen Stickstoff, 2 Atomen Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff. Das cyanichtsaure Ammoniak besteht, das Wasser zugerechnet, welches zur Umwandlung des Salzes in ein Ammoniumsalz erforderlich ist, aus $\not{N}\not{H}^4 + \not{C}\not{N}$ oder $\not{N}\not{H}^3 + \not{C}\not{N} + \not{H}$, was ganz dieselbe Atomenanzahl, wie sie Prout im Harnstoff fand, anzeigt, wenn man sich erinnert, dafs die durchstrichenen Symbole doppelte Atome bedeuten. Allein Harnstoff ist dessen ungeachtet kein cyanichtsaures Ammoniak, sondern es haben sich darin die Elemente auf eine andere Weise vereinigt, so dafs stärkere Basen kein Ammoniak mehr daraus entwickeln, und Säuren keine cyanichte Säure mehr daraus entbinden; man kann also sagen, dafs diese Substanz von einem zusammengesetzten unorganischen

*) Poggendorff's Annalen XII. 255.

Atom der zweiten Ordnung, von cyanichtsaurem Ammoniak, zu einem zusammengesetzten organischen Atom der ersten Ordnung übergegangen sei. Diese Thatsache enthält den Schlüssel zu vielen klareren Ansichten, und zeigt, dafs dieselbe Anzahl von einfachen Atomen, auf ungleiche Art unter sich in dem zusammengesetzten Atom vertheilt, die Entstehung von Körpern mit verschiedenen Eigenschaften veranlassen können, wie wir auch schon durch andere Beispiele zu erfahren anfingen, deren Zuverlässigkeit aber erst noch durch andere ähnliche bekräftigt werden mufs. Diese Thatsache scheint auch zu zeigen, dafs die Vorstellung, welche man von der Verrichtung der Nieren hat, dafs sie nämlich ein Acidificationsorgan für die verbrauchten Bestandtheile des Blutes seien, in denen sich Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure und Harnsäure bilden, keineswegs unrichtig sei, indem dies voraussetzt, dafs auch hier der Harnstoff durch Sättigung von cyanichter Säure mit Ammoniak gebildet werden könne.

Von Quesneville d. j.*) ist eine Methode angegeben worden, wodurch man bei Behandlung von Harnsäure mit Salpetersäure nach Belieben Prout's rothe Purpursäure, oder die später von Vauquelin beschriebene farblose Säure erhalten kann. Man löst in der Kälte, mit Eis umgeben, zur Vermeidung von Erwärmung, in 2 Th. Salpetersäure von 1,28 spec. Gew., die mit 2 Theilen Wasser verdünnt ist, 1 Th. Harnsäure auf. Nach geschehener Auflösung sättigt man die Flüssigkeit genau mit Ammoniak und schlägt mit essigsaurem Bleioxyd nieder. Der Niederschlag ist schön ro- Purpursäure.

*) Journal de Ch. medicale IV. 225.

senroth. Wird derselbe durch überschüssiges Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so wird die rothe Farbe zerstört, und man bekommt die Vauquelin'sche Säure; wendet man aber das Gas nicht im Ueberschuſs an, so bekommt man die rothe. — Vielleicht findet hierbei eine Desoxydation statt, wie beim Lackmus, Indigo und der Kohlenstickstoffsäure.

Knochen und Zähne.

Lassaigne *) hat Menschenknochen in verschiedenen Zuständen untersucht. Folgendes ist das Resultat dieser Versuche:

| | Callus. äuſser. | Callus. inner. | Knochen, worauf der Callus gebildet war. |
|---|---|---|---|
| Organische Substanz . . | 50,0 | 48,5 | 40,0 |
| Phosphorsaurer Kalk . | 33,0 | 32,5 | 40,0 |
| Kohlensaurer Kalk . . | 5,7 | 6,2 | 7,6 |
| Lösliche Salze . . . . | 11,3 | 12,8 | 12,4 |

| | Verdickter Knochen. | Derselbe frisch. | Exostose. |
|---|---|---|---|
| Organische Substanz | 43,0 | 41,6 | 46 |
| Phosphorsaurer Kalk | 36,3 | 41,6 | 30 |
| Kohlensaurer Kalk | 6,5 | 8,2 | 14 |
| Lösliche Salze . . . | 14,2 | 8,6 | 10 |

Hierbei ist zu erinnern, daſs wenn Knochen vor der Analyse ausgetrocknet werden, so daſs der Knorpel kein Wasser mehr enthält, so steigt im frischen Zustand die Menge des ersteren zu nicht mehr als $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Knochens; ferner, daſs die Salze nie mehr als 4 Procent betragen, daſs hier Fluorcalcium und phosphorsaure Talkerde nicht besonders abgeschieden sind, daſs die Menge der kohlensauren Kalkerde in dem fri-

*) A. a. O. IV. 366.

schen Knochen bestimmt doppelt so grofs angegeben ist, als sie im getrockneten Knochen enthalten ist, weshalb also die Vergleichung zwischen frischen und kranken Knochen nicht den Werth hat, den sie haben könnte.

Lassaigne*) hat auch die Substanz der Zähne vom Ochsen untersucht, worin er fand: organische Substanz 42,18, phosphorsauren Kalk 53,84, kohlensauren Kalk 3,98, Spur von kohlensaurer Talkerde. Uebrigens mufs ich noch anführen, dafs Lassaigne noch eine Menge Resultate von Analysen mit Zähnen von Kindern, Erwachsenen und Thieren mitgetheilt hat, die mir viel richtiger als die hier genannten zu sein scheinen, hinsichtlich deren ich aber auf die citirte Zeitschrift verweisen mufs. — Bergemann **) hat einen fossilen Mammutszahn (von Blumenbachs Elephas primigenius) analysirt, worin er fand:

| | Im Email. | Im Zahnknochen. |
|---|---|---|
| Phosphorsauren Kalk . | 63,977 | 57,003 |
| Kohlensauren Kalk . . | 22,579 | 25,778 |
| Fluorcalcium . . . . | 4,547 | 3,235 |
| Phosphorsaure Talkerde | Spur | 2,550 |
| Brennbare Bestandtheile und Wasser . . . | 9,444 | 11,630 |

Fernandés de Barros ***) hat bei einer vergleichenden Untersuchung über die in den Knochen verschiedener Thierklassen enthaltenen relativen Mengen von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk folgende Resultate erhalten:

*) A. a. O. pag. 201.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. I. 143.

***) A. a. O. pag. 145.

| | Phosphors. Kalk. | Kohlens. Kalk. |
|---|---|---|
| Knochen vom Schaaf | 80,0 | 19,3 |
| „ „ Huhn | 88,6 | 10,4 |
| „ „ Fisch | 91,9 | 5,3 |
| „ „ Frosch | 95,2 | 2,4 |
| „ „ Löwen | 95,0 | 2,5 |

Fett. Ueber verschiedene thierische Fettarten sind von Kühn*) Versuche angestellt worden. a) Cholesterin, oder Gallensteinfett. Beim Schmelzen gibt es 5,207 Wasser ab, welches Kühn mit Pleischl für chemisch gebundenes hält. Es schmilzt bei + 137°,5, und läſst sich bei noch höherer Temperatur theilweise sublimiren. 100 Th. wasserfreier Alkohol lösen bei + 15°, = 6,044, und bei + 34°,5 = 20,485 Th. davon auf. Alkohol von 0,86 spec. Gew. löst bei + 15° in einer Stunde 0,03 seines Gewichts auf. Aether kann bei 0° = 0,0825, und bei + 15° = 0,2722 seines Gewichts Cholesterin aufgelöst enthalten; im Kochen löst er 0,463 auf. Bei der Cholesterinsäure wurden einige, von Pelletier's und Caventou's Versuchen abweichende Resultate erhalten. b) Durch kochenden Alkohol aus der Leber ausgezogenes Fett, hatte keine Aehnlichkeit mit Cholesterin, und unterschied sich durch seine dunkelgelbe Farbe, durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren, und seine Eigenschaft, sich mit Alkali zu verseifen, bestimmt davon. c) Gehirnfett. Die Existenz der von L. Gmelin nachgewiesenen, aus dem Gehirn ausziehbaren Fette (Jahresbericht 1827, pag. 280.) wurde von Kühn bestätigt. In ihrem Verhalten fand er einige unbedeutende Abweichungen von den Angaben von Gmelin. Das

*) Kastner's Archiv XIII. 337.

wachsartige Gehirnfett wird von Salpetersäure in eine wachsgelbe, harzartige Masse umgewandelt. Kühn hält dasselbe weniger für ein eigenes Fett, als vielmehr für einen besonderen Bestandtheil des Gehirns, und nennt es Myelokon (von μυελος, Mark, und κονις, Pulver). d) Fett von einer Hydatide, einer Hydrocele und einem Hydrops ovarii, wurde mit Cholesterin identisch befunden.

Fett in der Wolle.

Von Chevreul*) ist das Fett aus der Wolle von Merinoschafen untersucht worden; nachdem sie zuvor mit reinem Wasser behandelt worden war, fand er darin 18 bis 20 Procent Fett. Dasselbe besteht aus zweien, wovon das eine fest und wachsartig, und das andere weich, terpenthinartig ist. Beide mischen sich leicht mit Wasser zu einer Emulsion und verseifen sich nicht, wenigstens schwieriger, als Elain und Stearin. Nach Wegschaffung dieses Fettes enthält die Wolle noch Schwefel, entwickelt bei Behandlung mit Alaun und Weinstein Schwefelwasserstoff, und wird durch Auflösungen von Bleisalzen geschwärzt.

Krankhafte Producte.

Lassaigne **) hat verschiedene krankhafte Producte untersucht. Er fand, daſs die bei adhäsiver Entzündung sich absetzende und eine falsche Membran bildende Substanz der Faserstoff des Blutes ist; daſs sich bei Sarcocele und Hydrocele Cholesterin bildet, welches er auch, nebst Eiweiſs und Knochenerde, in der Glandula pinealis eines Pferdes fand; daſs der Humor vitreus, der bei einem Pferde Blindheit verursachte, von einem darin aufgelösten, dem der Galle analogen Farbstoff rothgelb gefärbt, und von einer groſsen

*) Journal de Ch. medicale IV. 505.

**) A. a. O. pag. 474.

Menge darin aufgelösten Eiweißes dick und schleimig war; welches 8 Proc. betrug, und bei +15° dieser Flüssigkeit das spec. Gewicht von 1,059 gab, an dem jedoch auch eine ungewöhnlich große Menge in derselben aufgelöster Salze Theil hatte; außerdem schwammen darin eine Menge, von dem Farbstoff gelb gefärbter Flocken von Eiweiß.

Gichtknoten. Einen Gichtknoten fand Wurzer*), zusammengesetzt aus: animalischer Substanz 19,5, Harnsäure 20,0, Natron 20,0, Kalk 10,0, Chlornatrium 18,0, Chlorkalium 2,2, Wasser 10,2.

Speichelstein. Ein Speichelstein enthielt nach der Analyse desselben **): in Wasser lösliche thierische Substanz und Salze 9,1, phosphorsauren Kalk 59,9, kohlensauren Kalk 12,8, eine unlösliche thierische Substanz, die mit Xanthoxyd einige Aehnlichkeit hatte, 18,2.

Stein aus der Prostata. Ein Stein aus der Prostata bestand, nach der Analyse von Lassaigne***), aus 84,5 phosphorsaurem Kalk, 0,5 kohlensaurem Kalk, und 15 einer dem coagulirten Eiweiß analogen Substanz.

Harnstein von einem Hund. Ein Harnstein von einem Hund bestand, nach der Analyse desselben Chemikers †), aus Harnsäure 58,0, Ammoniak 30,8, phosphorsaurem Kalk 10,2, oxalsaurem Kalk 1,0.

Pocken-Flüssigkeit. Derselbe ††) analysirte auch die in den Pokkenblasen enthaltene Flüssigkeit, und fand darin dieselben Bestandtheile, wie im Blutwasser, nur etwas

*) Jahrb. der Ch. und Ph. 1828. II. 374.

**) A. a. O. I. 129.

***) Journal de Ch. medicale IV. 126.

†) A. a. O. pag. 364.

††) A. a. O. pag. 524.

etwas weniger Eiweifs, und aufserdem 2,5 Proc. einer fetten Substanz. Allein er fand darin keine Spur von Cyannatrium, das Tremolière in dem Eiter von zusammenfliefsenden Pocken gefunden haben will *).

Substanz von einem Krebsgeschwür.

Collard de Martigny **) hat die Substanz eines Krebsgeschwüres analysirt. Von 1,95 Gr. wurden durch Kochen in Wasser 0,021 Leim erhalten; aus dem Ungelösten zog Alkohol 0,02 Fett aus und hinterliefs 0,206 Firnifs. Der Wassergehalt betrug 1,703.

Untersuchung einer Mumie.

George ***) hat Untersuchungen über eine Mumie angestellt. Die Binden, womit der Körper fast ganz umgeben war, waren mit einer Auflösung von Gerbstoff getränkt, die zugleich schwefelsaures Natron, Kochsalz und kohlensaures Natron enthielt. Die Infusion von diesen Binden fällte die Leimauflösung noch ganz stark. Das Fleisch und die Eingeweide gaben beim Kochen mit Wasser oder mit Spiritus von 0,035 spec. Gewicht ein eigenes, auf Wasser schwimmendes Fett, das aber in Spiritus löslich war, und sich daraus beim Erkalten abschied, und aufserdem Leim, der sich in beiden auflöste und beim Abdampfen gelatinirte. Das erhaltene Fett hatte in seinem Verhalten keine Aehnlichkeit mit Wachs, und der unlösliche Rückstand der Fleischfaser hatte seinen Stickstoffgehalt verloren, gab bei der Destillation kein Ammoniak und löste sich in Alkali zu einer Art Seife auf. In den Cavitäten fanden sich eingelegte wohlriechende Harze, die noch ihren Ge-

*) A. a. O. pag. 490.

**) A. a. O. pag. 322

***) Philosophical. Magazin. N. S. IV. 290.

ruch beibehalten hatten. George hält es für entschieden, dafs wenigstens nicht diese Mumie mit Wachs einbalsamirt war, wie Granville angegeben hat, Jahresb. 1828. p. 347.

Selbstverbrennungen.

Vor ungefähr 25 Jahren wurde in Schaub's und Pipenbring's Archiv eine Zusammenstellung von Berichten über Personen publicirt, die in Folge des langen und unmäfsigen Genusses spirituöser Getränke in einen so brennbaren Zustand versetzt worden, dafs sie pyrophorisch geworden und zuletzt zu einer fettigen, stinkenden Asche verbrannt seien. — Julia Fontenelle *) hat diesen Gegenstand wieder zur Sprache gebracht, um eine Erklärung davon zu geben, und scheint dieselben, in jenem Archive angeführten Fälle als Beweise der Richtigkeit der Erscheinung gebraucht zu haben, da ich mich nicht erinnere, seitdem ein neues Beispiel dieser Art von Wunder irgendwo angeführt gesehen zu haben. Seine Bemühungen, die Möglichkeit des Phänomens begreiflich zu machen, sind ihm nicht geglückt, und man würde überhaupt wohl am besten thun, an eine Erklärung desselben nicht eher zu denken, als bis seine Wirklichkeit ganz unwiderleglich von vorurtheilsfreien Personen erwiesen worden ist.

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1828. III. 101.

## Geologie.

Humphry Davy *) hat eine Zusammenstellung der von ihm zu verschiedenen Malen, bei seinen Besteigungen des Vesuvs über die Natur der Lava und der ausströmenden Gase, angestellten Untersuchungen geliefert, um zu prüfen, ob eine solche Untersuchung Gründe für oder gegen die von ihm schon vor längerer Zeit dargelegten Ideen, über die Ursache dieses Phänomens, geben könne. Einer der ersten Umstände, den er bestimmen wollte, war, ob die Lava da, wo sie aus einer Spalte in der Nähe des Kraters hervorkam, noch unverbrannte Stoffe enthalte, ob also daselbst ein Verbrennungsprozeſs statt finde. Er fand, daſs dem nicht so sei; denn die Lava wurde nach ihrem Hervordringen aus dem Berge nicht glühender, als sie vorher schon war. Darauf geworfener Salpeter bewirkte keine Art von Detonation, und als eine Portion geschmolzener Lava vermittelst eines eisernen Löffels ganz nahe an der Oeffnung geschöpft und in eine, auf dem Boden mit einer dicken Schicht Sand bedeckten Flasche gegossen wurde, so enthielt die Luft darin einige Stunden nachher eben so viel Sauerstoff, als zuvor. Dicke Dräthe von Silber ($\frac{1}{30}$ Zoll) und Kupfer ($\frac{1}{20}$ Zoll), in die Lava gesteckt, schmolzen augenblicklich darin; allein ein $\frac{1}{30}$ Z. dicker Eisendrath und ein $\frac{1}{4}$ Z. dicker eiserner Stab, 5 Minu- Vulcane.

*) Annales de Chimie et de Physique, XXXVIII. 133.

ten lang in die Lava gehalten, schmolzen nicht, und zeigten auch keine Spur von aufgenommenem Schwefel. — Zur Untersuchung der aus der Oeffnung ausströmenden flüchtigen Stoffe, wurde ein mit Wasser gefüllter Trichter von Eisenblech so weit hinein gehalten, als man zukommen konnte. Auf seiner Aufsenseite hatte sich eine sauer und zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit gesammelt, welche, wie sich bei der Prüfung mit Reagentien ergab, Salzsäure, Eisenchlorid und Wasser enthielt. Als hingegen der Trichter über die Lava in den daraus aufsteigenden Rauch gehalten wurde, so bekleidete er sich nur mit einem weifsen Beschlag, der reines Kochsalz war. Eine mit Wasser gefüllte, grofse Bouteille wurde in den Strom von Dämpfen, der die Lava auspreſste, gehalten, darüber entleert, und nachher schnell verkorkt. Bei Prüfung der darin enthaltenen Luft, fand sich keine Spur von Kohlensäure darin, sondern nur 0,91 Stickgas und 0,09 Sauerstoffgas. Auch rochen diese Dämpfe nicht nach schweflichtsaurem Gas; allein bei denen, die aus der grofsen Oeffnung des Kraters ausgetrieben wurden, war es in hohem Grade der Fall. Nachdem der Lavastrom nach einiger Zeit so weit erkaltet war, dafs sich der daraus aufsteigende salzhaltige Rauch in fester Form absetzte, sammelte Davy dieses Sublimat und fand, dafs es dem gröfsten Theil nach aus Kochsalz, nebst einer kleinen Menge Chlorkalium bestand und durch viel Eisenchlorid gefärbt war, dabei aber auch kleinere Mengen von Kupferchlorid und Kobaltchlorür enthielt. Davon leiten sich auch meist die vielen Farbspiele von Gelb, Grün und Roth her, die man in dem kürzlich erloschenen Krater bemerkt. Aufserdem wurden

unter anderen Verhältnissen auch noch schwefelsaures Natron und Spuren von schwefelsaurem Kali darin eingemengt gefunden.

Bei Betrachtung der Ursachen dieser Phänomene, fügt er hinzu, findet man, daſs keine der älteren Vermuthungen darüber Probe hält. Man schrieb sie der Entzündung tief gelegener, unterirdischer groſser Massen von Steinkohlen zu; allein wie oft hat man nicht solche Ereignisse in England gesehen, ohne daſs auch nur irgend ein vulcanisches Phänomen dabei statt gehabt hätte. Lemery's Vermuthung, Schwefeleisen sei die Ursache, bestätigt sich eben so wenig, denn sonst müſsten Eisen- und Schwefel-Verbindungen die Hauptproducte sein. Es ist natürlich, daſs bei Verbrennungen in so groſsem Maſsstabe die Producte des Brandes ebenfalls in demselben Verhältnisse ausfallen müſsten, und welche Producte bieten sich hier wohl dar? Geschmolzene Verbindungen von Erden, Alkalien und einigen Metalloxyden, mit kleinen Quantitäten Kochsalz, und die ausströmenden gasförmigen Stoffe bestehen meist aus Wasser und Luft. Diese Verbrennungen gehen in groſsen unterirdischen Höhlungen vor sich, für deren weite Erstreckung der in verschiedenen Richtungen und in weiten Abständen hörbare Wiederhall des unterirdischen Donners sehr entscheidend spricht. Das Innere der Solfatara ist ausgehöhlt, und es ist kein Grund vorhanden, ihren Zusammenhang mit den Höhlungen unter dem Vesuv zu bezweifeln. Wenn dieser ruht, raucht die Solfatara und sublimirt ihren Schwefel; und sie ist ruhig, wenn der Vesuv tobt. Ein in solchem Falle hineingeworfenes Papier fiel hinunter und wurde nicht, wie gewöhnlich, ausgeblasen, weshalb Davy vermuthet, daſs dann ein

abwärts steigender Luftstrom durch die Solfatara ströme. Aus all' diesem schliefst er, dafs es keinen anderen wahrscheinlichen Grund für die Erklärung dieser Feuererscheinung gebe, als die Verbrennung der metallischen Radicale der Erden und Alkalien auf Kosten von eindringender Luft und von Meerwasser. Die Stütze, welche diese Meinung durch einen Gelehrten gewonnen hat, der Gelegenheit hatte, mehr Vulcane zu beobachten, als sonst Jemand vor ihm, A. von Humboldt, erhöht um so mehr das Gewicht dieser Vorstellung. Davy fügt indessen noch hinzu: „Ich läugne nicht, dafs die Schlüsse, welche sich aus den thermometrischen Untersuchungen in Gruben und warmen Quellen abnehmen lassen, mit einiger Wahrscheinlichkeit zeigen, dafs im Inneren der Erde eine sehr hohe Temperatur herrsche, und wenn man annimmt, dafs sich der Kern der Erde in geschmolzenem Zustand befindet, so wird die Erklärung der vulcanischen Erscheinungen noch einfacher, als nach der vorhergehenden Vorstellungsweise.“ Für den Augenblick möchte dieser Gegenstand wohl schwerlich weiter zu bringen sein, als er durch Davy in dieser Abhandlung gebracht ist.

Der brennende Berg bei Duttweiler.

Im Trierschen, ungefähr ¾ Meilen von Saarbrücken, in der Nähe vom Dorfe Duttweiler, befindet sich ein, schon seit längerer Zeit in Brand gerathener Berg, welcher aus Lagern von Steinkohlen, Alaunschiefer und Eisenerz besteht und in seinem jetzigen Zustand von Glaser *) beschrieben worden ist. Auf seiner westlichen Seite hat er eine kraterartige Vertiefung von ungefähr 20

*) Kastner's Archiv XIV, 69.

Fufs Tiefe und 12 bis 16 Fufs Breite. Die Wände derselben bestehen aus zerborstenem Alaunschiefer, der sich in einem gebrannten und verwitterten Zustand befindet. Wolken von Rauch und Dampf steigen daraus auf, der Boden darin ist glühendheifs, in einiger Entfernung bemerkt man den Geruch nach schweflichter Säure und nach Schwefelwasserstoffgas, und um die Oeffnungen herum, aus denen diese Dünste aufsteigen, sublimirt sich Salmiak. Glaser betrachtet diesen Berg als einen kleinen Vulcan; verbindet man aber mit den Worten Vulcan und Erdbrand bestimmt verschiedene Begriffe, so ist es klar, dafs dieser Berg zu der letzteren Art gehört. Kastner führt in einem, diesen Gegenstand recht beleuchtenden Zusatz, nach Habel, an, dafs dieser Steinkohlen enthaltende Berg im Jahre 1660 von einem Hirten durch Holz angezündet worden sei, wobei sich das Feuer allmählig in einem der Arbeitsorte fortgepflanzt habe. Anfangs konnte man ihm nicht Einhalt thun, später aber lernte man durch Anlegen von Stollen und Schächten seinen Lauf leiten, wenn auch nicht dasselbe auszulöschen, und so brennt er also nun schon seit fast 170 Jahren.

Zusammensetzung des Klingsteins.

C. G. Gmelin *) hat eine sehr ausführliche Untersuchung über den Klingstein oder Phonolith angestellt, und hat gefunden, dafs diese vulcanische Gebirgsart aus einem Aggregat von Mesotyp und Feldspath besteht. Er fand eine ganz interessante Art, dieses zu beweisen; man behandelt nämlich das Mineral zuerst mit Salzsäure, scheidet das Aufgelöste ab, und löst aus dem zersetzten Theil

*) Naturwissenschaftliche, Abhandlungen II. 133.

des Minerals die Kieselerde durch kochendes kohlensaures Kali auf *). In dem Mesotyp ist ein Theil des Natrons durch Kali und Kalk, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd und Manganoxyd, und in dem Feldspath auf gleiche Weise ein Theil des Kali's durch Natron und Kalk, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd und Manganoxyd vertreten. Der Wassergehalt im Mesotyp ergab sich bei dieser Untersuchung geringer, als in dem krystallisirten Mesotyp. Man muſs voraussetzen, daſs es erst später, durch Eindringen von Auſsen, sich mit dem Mineral verbunden habe. Vielleicht wäre dieses Wasser auch nur hygroscopisch, da auf die ganze Steinmasse seine Menge zwischen 0,633 und 3,19 Procent variirte. Eine erst später geschehene chemische Vereinigung hätte, wie mir scheint, wie gewöhnlich durch Veränderung der Aggregation der Bestandtheile und des Volums des Aggregats die Art von aufgelockertem Zustand herbeiführen müssen, wie man ihn gewöhnlich bei Epigenien beobachtet.

Geschiebe. Ein geologisches Phänomen, welches kaum ein anderes Land in einem solchen Grade wie Schweden darbietet, sind die gröſseren und kleineren zerstreuten Steine, welche in der Regel auf der Diluvialerde liegen. In früheren Jahresberichten führte ich Esmark's **) und v. Buch's ***) Ideen

*) In den Abhandl. der k. Akad. der Wissenschaften von 1828., p. 156., habe ich die Analyse eines Meteorsteins mitgetheilt, der auf dieselbe Weise in mehrere nähere Bestandtheile zerlegt wurde; daſs ich bei dieser Methode nicht Gmelin als meinen Vorgänger anführte, hat seinen Grund darin, daſs ich damals von Gmelin's Arbeit noch keine Kenntniſs erhalten hatte.

**) 1826. ***) 1829. p. 329.

Ideen über ihren Ursprung an. Auch Hausmann *) hat sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, und zwar in besonderer Beziehung auf die Geschiebe, welche die Ebenen von Norddeutschland bedecken, und die sich in noch gröfserer Menge in Schonen finden. Er ist ebenfalls der Meinung, dafs sie alle aus den scandinavischen Gebirgen hergekommen seien; diese Meinung scheint auch in der That dadurch noch mehr für sich zu gewinnen, dafs Wöhler in Geschieben von Berlin den, bis jetzt für den schwedischen Granit so characteristisch gewesenen Orthit gefunden hat, den wir auch beide zusammen in einem Geschiebe in Schonen fanden **). Fischer

*) Göttinger gelehrte Anzeig. 1827. Sept. 151 u. 152.

**) In den in der Gegend von Berlin und Potsdam in so grofser Menge vorkommenden Geschieben finden sich, hinsichtlich der darin enthaltenen Mineralien, viele Belege für die Wahrscheinlichkeit des nordischen Ursprungs. Unter anderen characteristischen Gesteinen der Art, die ich seitdem hier sah, waren z. B. Blöcke eines schwarzen Basaltes, mit schönen Augiten, ganz ähnlich z. B. den Basalten von Holmestrand in Norwegen; Zirkone in Granit, wenn auch sehr klein, doch schon der Form nach deutlich erkennbar, ähnlich den Zirkonen vom Finbobruch bei Fahlun; Blöcke, viele Centner schwer, von einem schönen, dunkelgrauen, sehr grobkörnigen, grofskrystallinischen Labrador, fast ohne alle fremde Einmengung, zwar ohne Farbenspiel, aber von gleicher Zusammensetzung, wie der nordamerikanische; endlich auch Krystalle von schwarzbraunem Sphen. Auch erlaube ich mir, hier einen schwarzen Turmalin-Krystall zu nennen, der in der Uckermark von Hrn. L. von Buch beim Sprengen eines Granitgeschiebes gefunden wurde, mehrere Zoll im Durchmesser hat, und um und um krystallisirt ist. Unter den vielen merkwürdigen Geschiebe-Mineralien, welche Hr. Klöden in hiesiger Gegend gesammelt hat, befinden sich mehrere Stücke eines farblosen, strahligen, sehr harten

in Lüneburg *), nachdem er die meisten Hypothesen über diese Erscheinung durchgegangen ist, versucht dieselbe, so weit sie die Geschiebe von Norddeutschland betrifft, auf folgende Art zu erklären: Steine, die durch verschiedene natürliche Ursachen, wie Bersten von Bergen durch unterirdische Erhebungen, durch Einwirkung des Wassers, durch Eisbildung u. s. w., abgelöst waren, wurden anfangs durch Fluthen über Länder geführt, die jetzt in Wasser untergegangen sind, d. h. zu der Zeit als die Ostsee noch nicht da war. Nachher, als diese Fluthen vorüber waren, entstand eine Veränderung im Niveau, und durch eine Veränderung im Klima Transporte von Eis, welche mit eingeschlossenen Stücken von Felsen auf dem Wasser schwammen, wovon diese Länder damals bedeckt waren, gegen Höhen anstieſsen und strandeten, oder auch allmählig schmolzen und so ihre Last fallen lieſsen. Seitdem nun diese Gegenden aus trockenem Land bestehen, hat natürlicherweise

Minerals, welches sich bei der Analyse als Disthen auswies, und von dem Disthen, der in Nordamerika vorkommt und zuweilen auch Fibrolit genannt wird, durchaus nicht zu unterscheiden ist; ferner ein kopfgroſses, als Geschiebe wohl characterisirtes Stück Idocras, welches aus einzelnen, leicht ablösbaren krystallinischen Massen besteht, und in seinem Habitus mit dem bekannten Idocras von Christiansand in Norwegen bis in die kleinsten Kennzeichen übereinkommt. Was die Gröſse der hiesigen Geschiebe betrifft, so ist das merkwürdigste der sogenannte Markgrafenstein gewesen, ein ungeheurer Granitblock, der auf den Sandbergen bei Fürstenwalde, etwa 7 Meilen von hier, lag, und aus welchem jetzt für das königliche Museum, auſser mehreren groſsen Säulen, eine Vase von 22 Fuſs Durchmesser gearbeitet worden ist. W.

*) Kastner's Archiv XIV. 401.

diese Erscheinung aufgehört, fährt aber noch in den nördlichen Meeren fort, wo, wie die neusten Nordpol-Expeditionen bezeugen, Eismassen von den angrenzenden Bergen, an denen sie sich zu bilden anfingen, grofse Steinmassen herabdrücken, die sie, nach Art der Gletscher allmählig nach dem Meere fortschreitend, mit in das Wasser führen und sie nicht eher fahren lassen, als bis sie sich durch Schmelzen so verringert haben, dafs sie dieselben nicht mehr zu tragen vermögen.

Contact-Bildungen.

Keilhau *) hat darzuthun versucht, dafs die Veränderungen chemischer oder physikalischer Beschaffenheit, welche bei der Berührung zwischen zweien verschiedenen Gebirgsarten, wie z. B. zwischen Granit, Trapp, Basalt, in Berührung mit Kalk, Thonschiefer und anderen von späterer Formation entstehen, und die man gegenwärtig der höheren Temperatur zuschreibt, welche erstere in dem Augenblick hatten, wo sie sich in Berührung mit den letzteren lagerten, ganz der herrschenden Meinung entgegen, anderen Ursachen zugeschrieben werden könnten, da es, wie er meint, Fälle gebe, wo eine solche vulkanische Einwirkung nicht anzunehmen sei. Um zu zeigen, wie eine solche Veränderung in einer festen Masse ohne Schmelzung oder Auflösung statt haben könne, erinnert er an die inneren Veränderungen der krystallinischen Aggregation, wie sie Mitscherlich bei verschiedenen Krystallen (Jahresb. 1829. p. 134.) und John Davy bei Producten der Oxydation von alten, auf dem Meeresgrunde gefundenen, kupfernen Gegenständen (Jahresb. 1827. p. 152.) beobachtet haben, und um eine Ursache solcher

*) Poggendorff's Annalen XIV. 131.

Veränderungen anzugeben, von denen sich wohl schwerlich annehmen liefse, dafs sie durch die chemische Verwandtschaft auf einander wirkten, da sie sich nicht vereinigen, und da auch nicht, wie in den erwähnten Beispielen, von Krystallisationskraft die Rede sein könne, indem die veränderten Gebirgsarten gar nicht oder nur sehr selten krystallisirt gefunden werden, so, glaubt er, müsse die Kraft, welche die Veränderung bewirkt, in Electricität und Magnetismus gesucht werden, und zwar in der Art derselben, wie sie durch gegenseitige Berührung ungleicher fester und trockener Körper entstehen; diese Ansicht sucht er durch Beispiele zu unterstützen, die von, in der Gegend von Pedrazzo gemachten magnetischen Beobachtungen hergenommen sind, indem er eine daselbst gefundene Variation in den magnetischen Intensitäts-Erscheinungen den Superpositionen ungleicher Gebirgsarten, wie sie daselbst statt haben sollen, zuschreibt. Er verspricht eine fernere Entwickelung dieser Ansichten. Keilhau scheint einer der letzten Kämpfer für den neptunischen Ursprung des Trapps, des älteren Basaltes und Porphyrs zu sein, und es wird gewifs interessant werden zu erfahren, wie er, durch den Einflufs electrischer und magnetischer Kraft, solche Veränderungen in den Berührungspunkten von Gebirgsmassen erklärt, wie sie noch heute durch Anwendung einer höheren Temperatur nachgemacht werden können.

Thier-Spuren in Sandstein. In England hat man eine höchst merkwürdige geologische Thatsache entdeckt, nämlich die Fufsspur von Thieren in rothem Sandstein. Diese Entdeckung wurde schon vor ungefähr 16 Jahren in dem Sandsteinbruch Corncockle Muir, 2 engl. Meilen nördlich von der Stadt Lockmaben in der

Grafschaft Dumfries, gemacht, und ist erst neuerlich von Grierson und Duncan *) näher untersucht worden. Die Lager in diesem Sandsteinbruch sind geneigt und die Fufsspuren finden sich in mehreren derselben auf die Weise, dafs das aufliegende einen hervorstehenden Abdruck der Fufsspur in dem unterliegenden hat. Die Spuren stehen wie im Schnee mit dem rechten und dem linken Fufs abwechselnd, man sieht, dafs das Thier auf- und abwärts gegangen ist, ohne aber in einer mit der Basis des fallenden Lagers parallelen Richtung gegangen zu sein. Die abwärts gehenden Spuren sind zuweilen in der weichen Masse ausgeglitten, und haben dabei von der Steinmasse vor sich her geschoben, so dafs man vor der Spur eine Erhöhung und hinter ihr eine lange Aushöhlung findet. Aehnliche Verhältnisse zeigt die aufwärts gegangene Spur. Die Thiere, welche hier gegangen sind, gehören alle zu den Amphibien, und sind alle mehrere Arten kleinerer und gröfserer Schildkröten gewesen. In einem Lusthaus zu Ruthwell hat man als einen Wandzierath einen Sandsteinblock aufgestellt, der eine so lange Strecke der Spur enthält, dafs 24 einfache Spuren, d. h. 6 von jedem Fufs, darauf zu sehen sind. Diese Spuren beweisen, dafs der Sandstein vor seinem Festwerden so weich gewesen ist, dafs er Eindrücke von den Füfsen jener Thiere annehmen konnte, und dabei so zusammenhängend war, dafs sie darin bleibend wurden; die mit der jetzigen Neigung des Sandsteins übereinstimmenden Zeichen von Ausgleitung der Spuren in demselben, zeigen, dafs er in der ge-

*) Edinburgh Journal of Science. VIII. 130 u. 305.

neigten Lage gebildet wurde, die er noch jetzt hat; und aus dem Vorkommen der Spuren in verschiedenen übereinanderliegenden Schichten muſs man schlieſsen, daſs sie zu verschiedenen Perioden gebildet wurden, und daſs während dieser ganzen Bildungszeit jene Amphibien existirten. Duncan giebt die ganz wahrscheinliche Erklärung, daſs starke Stürme während eines stürmischen Theiles vom Jahre gegen einen erhöhten Gegenstand Sand aufgehäuft hätten, daſs dieser nachher während einer regnichten Periode durchnetzt worden sei, daſs während dessen die Thiere in dem feuchten Sande ihre Spuren hinterlassen hätten, worauf durch eine unbekannte, damals wirkende Ursache die Masse allmählig sich zu Stein verhärtet habe; dieser ganze Vorgang habe sich mehrere Male wiederholt, und es sei dadurch jedesmal eine neue Sandsteinschicht entstanden.

Erdbeben. Zu den im J. 1827 vorgekommenen und im letzten Jahresberichte angegebenen Erdbeben sind noch folgende hinzuzusetzen: d. 12. April in Pesaro einige starke Stöſse. Im September wurde die Festung Kolitaran, in der Nähe von Lahore in Ostindien, durch ein Erdbeben zerstört; tausend Einwohner wurden unter den Trümmern begraben, ein Bergsturz dämmte den Fluſs Rowee und verursachte starke Ueberschwemmungen. Den 20., 21. und 23. October starke Stöſse zu Tiflis. Den 16. und 17. November ein starkes Erdbeben, wodurch ein groſser Theil der Stadt Popayan zerstört und zu Bogotà mehrere Häuser beschädigt wurden. Diesem Erdbeben ging ein Ausbruch des Vulcans Puracé voraus, dessen Lavaströme das Dorf gleichen Namens begruben, welches an dem Fuſse des Vulcans, 2630 Metres über dem Meere, er-

baut war. In der Nacht auf den 29. Nov. wurde ein sehr starker Erdstoſs auf Martinique verspürt.

Im Jahre 1828 sind folgende Erdbeben bemerkt worden: Den 14. Januar starker Stoſs zu Venedig. Den 23. Febr. starker Stoſs im nördlichen Frankreich und besonders in Belgien; das Barometer stand ungewöhnlich tief und der Stoſs wurde in den Steinkohlengruben gespürt, wo man auch ein Getöse davon hörte. Schaden wurde dadurch nicht angerichtet. Den 6. März gelinder Stoſs auf den Antillen; den 9. März starker Stoſs mit starkem Donner in Washington und der Umgegend, ohne Schaden; den 12. und 13. März in Calabrien, wodurch mehrere Häuser einstürzten; den 29. März heftiger Stoſs in Le Quesnois und Jauche in den Niederlanden; den 30. März in Lima und Callao. Die Stadt Lima wurde in einen Schutthaufen verwandelt und es kamen mehr als 1000 Einwohner um. Die Erschütterung wurde auf den im Hafen von Callao liegenden Fahrzeugen stark gespürt. Den 11. April in Rom und Pesaro ein Erdstoſs; d. 13. Mai starker Stoſs bei Limbach in der Schweitz; d. 15. Juni in Smyrna, und den 17. und 18. in Poitiers weniger bedeutende Stöſse; im Juli wurde ein Theil der Stadt Schamakha in Persien zerstört, es entstanden groſse Bergstürze und es bildete sich eine klafterbreite Spalte von einer halben Meile Länge, die Feuer auswirft. Den 6., 7., 9. u. 14. August in Schouscha in Georgien starke Stöſse; d. 13., 14. und 17. Sept., und an mehreren Tagen des Oct., starke Stöſse in Murcia, Terra Vieja, Terra de la Mata und der ganzen Umgegend, wodurch viele Häuser zerstört wurden *). Den 1. Oct. starke Stöſse auf

*) Nach den letzten Zeitungsberichten sind im März 1829

Gran-Canaria; d. 5. Oct. gelinder Stoſs in Cesena; d. 8. Oct. in Pesaro gelinde Stöſse; d. 9. in Marseille, Turin, Genua starke Stöſse, jedoch ohne Schaden zu verursachen; d. 3. Dec. in Metz, Achen, Spa, Liege, Mastricht, zwei ziemlich starke Stöſse; d. 13., 14. u. 16. Dec. starke Stöſse in Sandgruben, am Fuſse des Schwendelbergs in der Schweitz.

In der letzten Hälfte vom März 1828 hatte der Vesuv einen neuen Ausbruch.

---

Terra Vieja, Guardamar u. a. Orte durch Erdbeben gänzlich zerstört worden.

---

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

